

Blitzthermolysen in der organischen Chemie

Beiträge zur Thioketenchemie

Christian Heibl

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555626_0011

Blitzthermolysen in der organischen Chemie

Beiträge zur Thioketenchemie

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereiches Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Christian Heibl

aus

München

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick
- Tag der mündlichen Prüfung: 27. 7. 1977

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1973 bis Dezember 1976 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

gilt mein Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Dank schulde ich auch Herrn Dr. G. Seybold, der mich zu Beginn dieser Arbeit durch viele hilfreiche Anregungen unterstützte.

Herrn Dr. H.U. Wagner danke ich für die Durchführung der CNDO/2-Berechnungen, Herrn Dr. J. Firl für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Meinen Arbeitskollegen bin ich für die anregenden Diskussionen dankbar.

Fräulein Brigitte Wein danke ich für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Frl. L. Steinmayer danke ich für die Reproduktion der abgebildeten Spektren und Apparaturzeichnungen.

Inhaltsverzeichnis

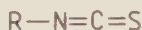
	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Allgemeiner Teil	7
1. Versuche zur Synthese von Thioketenen	7
1.1 Allgemeines	7
1.2 Blitzthermolyse (BT) von 1.3-Dithietan-4-onen .	8
1.2.1 BT von 2-Dicyanmethylen-1.3-dithietan-4-on (<u>22a</u>)	9
1.2.2 BT von 2-Cyan-2-methoxycarbonyl-methylen- 1.3-dithietan-4-on (<u>22b</u>)	10
1.3 Blitzthermolyse (BT) von 2.4-Bis-methylen- 1.3-dithietanen	11
1.3.1 BT von 2.4-Bis-(dimethoxycarbonyl-methylen)- 1.3-dithietan (<u>26b</u>)	12
1.3.2 BT von 2.4-Bis-(phenylbenzoyl-methylen)-1.3-di- thietan (<u>34</u>)	15
1.3.3 BT von 2.4-Bis-(diphenyl-methylen)-1.3-di- thietan (<u>39</u>)	16
1.3.4 BT von 2.4-Difluorenyliden-1.3-dithietan (<u>42</u>) .	17
1.3.5 Zusammenfassung von Kapitel 1.3	18
1.4 Blitzthermolyse (BT) von 1.2.3-Thiadiazolen .	19
1.4.1 BT von 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiadiazol (<u>44a</u>) . .	21
1.4.2 BT von <u>48a</u> und <u>b</u>	23
1.4.3 BT von 4-Phenyl-1.2.3-thiadiazol (<u>44b</u>)	27
1.4.4 BT von 5-Ethylmercapto-4-phenyl-1.2.3-thia- diazol (<u>54</u>)	28
Massenspektrum von <u>54</u>	28
BT von <u>54</u>	33
Diskussion	35

	Seite
1.4.5 BT von Cyclohexeno-1.2.3-thiadiazol (<u>67</u>)	47
1.5 Photolyse von <u>44a</u> , <u>44b</u> , <u>48a</u> , <u>48b</u> und <u>54</u>	36
1.6 Physikalische Eigenschaften der Thioketene	40
1.6.1 Infrarot-Spektren	40
1.6.2 Elektronenspektren	41
1.6.3 ¹³ C-NMR-Spektren	43
1.7 CNDO/2-Berechnungen	46
1.8 Stabilitätsvergleich	49
2. Reaktionen der Thioketene	51
2.1 Cycloadditionsreaktionen	51
2.1.1 Allgemeines	51
2.1.2 Umsetzung von <u>40</u> und <u>52</u> mit Vinylethylether	52
2.1.3 Umsetzung von <u>40</u> mit Enaminen	53
mit 1-Pyrrolidino-cyclopenten	53
mit 1-Pyrrolidino-cyclohexen	55
zum Reaktionsmechanismus	58
Umsetzung mit <u>88a</u> und <u>b</u>	60
2.1.4 Umsetzung von <u>40</u> mit Ketenacetal-Derivaten	61
mit 1.1-Diethoxyethylen	61
mit <u>33a</u> , <u>b</u> und <u>c</u>	63
2.1.5 Umsetzung von <u>40</u> mit konjugierten Dienen	63
mit 2.3-Dimethylbutadien	64
mit Cyclopentadien	64
2.1.6 Umsetzung von <u>40</u> mit 1-Diethylamino-propin	73
2.1.7 Umsetzung von <u>40</u> mit N.N-Dicyclohexylcarbodiimid	75
2.1.8 Umsetzung von <u>40</u> mit Azomethinen	76
mit <u>106a</u> und <u>b</u>	76
Abfangversuche	77

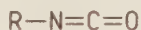
	Seite
1.1.9 Umsetzung von <u>40</u> mit N-Benzyliden-methyl-amin-N-oxid	80
2.2 Additionsreaktionen zu acyclischen Derivaten . .	82
2.2.1 Umsetzungen mit Nucleophilen	82
2.2.2 Umsetzung von <u>40</u> mit lithiumorganischen Verbindungen	83
3. Synthese von 1.2.3-Thiadiazolen	85
3.1 Allgemeines	85
3.2 1.2.3-Thiadiazole aus Acylhydrazonen	86
3.2.1 Synthese von <u>48a</u> und <u>b</u>	86
3.2.2 Versuch zur Herstellung von <u>123</u>	87
3.3 Versuch zur Schwefelung von <u>125</u>	88
3.4 Synthese von <u>54</u> , <u>127</u> und <u>128</u>	88
C Experimenteller Teil	91
D Zusammenfassung	119
E Literaturübersicht	122

A. Einleitung und Aufgabenstellung

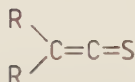
Die Chemie der Thioketene ist, obwohl es sich um eine einfache Substanzklasse handelt, bisher nur spärlich untersucht ^{1,2}. Zwar tauchen schon 1877 in der Literatur erste Thioketenformeln auf ³, es stellte sich jedoch bald heraus, daß es sich bei den Substanzen um dimere bzw. polymere Thioketene handelte ⁴⁻⁹. Zu erwähnen sind auch die vielfältigen Bemühungen Staudingers und Mitarbeiter zur Synthese monomerer Thioketene, die aber alle ergebnislos verliefen ¹⁰⁻¹³. Ausgehend von der Beobachtung, daß Isothiocyanate 1 allgemein reaktionsträger sind als die entsprechenden Isocyanate 2, schloß Staudinger auf ähnliche Verhältnisse bei Thioketenen 3 und Ketenen 4 ¹⁰.



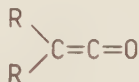
1



2

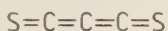


3

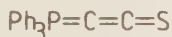


4

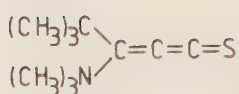
Entgegen dieser ursprünglichen Annahme erwiesen sich die Thioketene - bis auf wenige Ausnahmen - bei allen Herstellungsversuchen weit instabiler als ihre Sauerstoffanaloga. Wohl findet man in der Literatur etliche Berichte, in denen Thioketene als wahrscheinliche Zwischenstufen formuliert werden ¹⁴⁻⁴⁰, die Synthese monomerer Thioketene ist aber bisher nur in sehr wenigen Fällen gelungen, das artverwandte Kohlensubdisulfid 5 ⁴¹, das Triphenylphosphoranylidenthioketen 6 ^{42,43} und die Alkylidenthioketene 7 ⁴⁴ und 8 ⁴⁵ mit eingeschlossen.



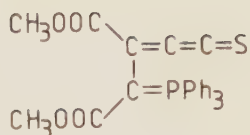
5



6

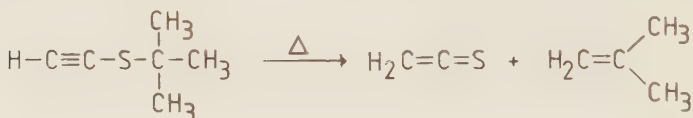


7



8

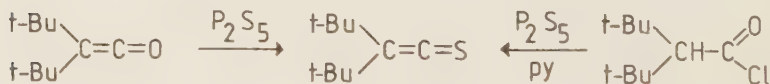
Die Herstellung des ersten monomeren Thioketens wurde 1960 beschrieben. Howard ⁴⁶ erhielt bei der Pyrolyse des tert-Butylethynylthioethers (9) bei 500°C im Vakuum den Grundkörper 10, eine sehr unbeständige, oberhalb -80°C rasch polymerisierende Substanz.



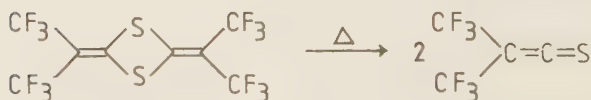
9

10

Kurz darauf gelang die Synthese zweier weiterer Thioketene, des Bis-tert-butylthioketens ⁴⁷ (11) und des Bis-(trifluor-methyl)-thioketens ⁴⁸ (12), die so stabil sind, daß sie bei Raumtemperatur mehrere Monate lang unverändert aufbewahrt werden können.

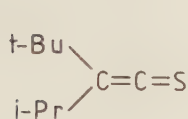


11

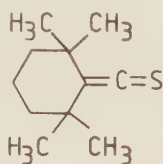


12

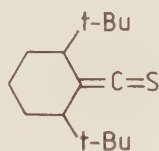
Die Stabilität von 11 und 12 wird einerseits mit dem starken Elektronenzug der beiden Trifluormethylgruppen und andererseits durch die starke sterische Abschirmung der tert-Butylgruppen erklärt ^{47,48}. Damit sind zugleich zwei Möglichkeiten der Stabilisierung des Heterokumulengerüstes aufgezeigt. In neuerer Zeit beschrieb Schaumann ⁴⁹ weitere sterisch gehinderte Dialkylthioketene (13, 14 und 15). Erwähnt sei auch das sehr beständige Bis-(trimethylsilyl)-thioketen (16), dessen Synthese 1976 gelang ⁵⁰.



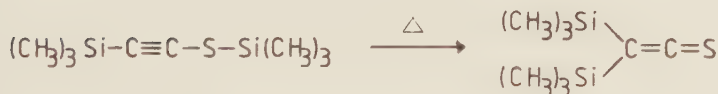
13



14



15



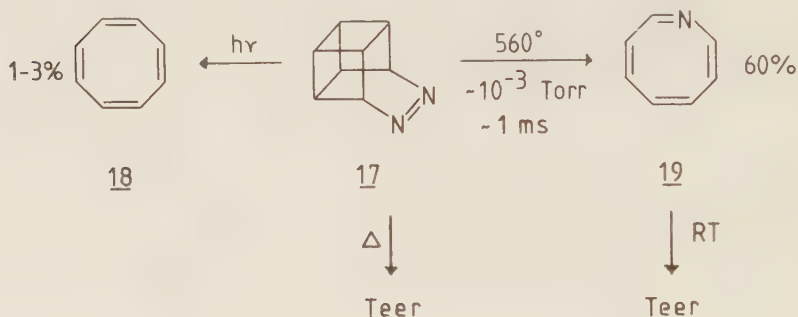
16

Der Erfolg konventioneller Herstellungsmethoden blieb jedoch bislang auf diese besonders stabilisierten Vertreter beschränkt.

Einen Fortschritt in der Thioketenchemie versprach die Anwendung der Blitzthermolyse, einer verhältnismäßig neuen Methode, mit deren Hilfe schon hervorragende Ergebnisse erzielt wurden ⁵¹⁻⁵³. Die Blitzthermolyse (oder FVP = Flash Vacuum Pyrolysis bzw. VLPP = Very Low Pressure Pyrolysis) ist neben anderen Hochenergieprozessen wie Photo-, Plasma- oder Strahlenchemie eine weitere leistungsfähige Methode,

die durchaus auch für den präparativ arbeitenden Chemiker interessant sein kann.

Sie eignet sich in besonderem Maße zur Synthese und Charakterisierung sehr reaktionsfähiger Moleküle ⁵². Folgendes Beispiel soll ihre Leistungsfähigkeit veranschaulichen:



Die konventionelle Pyrolyse von Diazabasketen (17) unter verschiedenen Bedingungen ergab nur ein nicht auftrennbares Produktgemisch ⁵⁴. Auch die Photolyse führte lediglich zu Cyclooctatetraen (18) in geringer Ausbeute ⁵⁴. Hedaya und Mitarbeitern ⁵⁵ gelang unter den typischen Bedingungen der Blitzthermolyse (Vakuum von 10⁻³ Torr, Kontaktzeit ca. 1 msec) aus 17 zum erstenmal die Herstellung des relativ instabilen Azacyclooctatetraens (19). Oberhalb von -50°C wandelt sich 19 in teerartige Folgeprodukte um.

Der Nachteil der konventionellen Pyrolyse liegt darin, daß die Substanzprobe über eine längere Zeit (min, h) hinweg höheren Temperaturen ausgesetzt ist und die gebildeten Primärfragmente, vor allem, wenn es sich dabei um hochreaktive Verbindungen handelt, infolge relativ hoher Stationärkonzentrationen unkontrollierter Sekundärreaktionen eingehen können. Das Ergebnis: Ein komplexes Substanzgemisch von Folgeprodukten bzw. verminderte Ausbeuten.

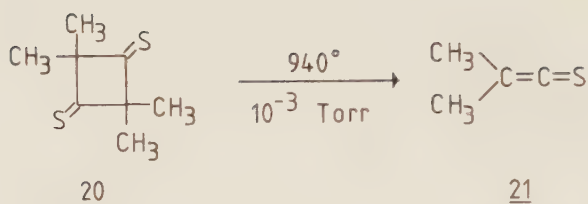
Das Grundprinzip der Blitzthermolyse dagegen ist, in einem Strömungssystem die Substanzteilchen möglichst rasch zu erhitzen und anschließend wieder rasch abzukühlen, ohne sie miteinander in Berührung kommen zu lassen.

Durch Abschrecken des Pyrolysats unmittelbar nach Austritt aus der Heizzone sollen unerwünschte Folgereaktionen bei der Kondensation verhindert werden. Zur Verdünnung der Pyrolyseprodukte auf der Kühlfläche kann während der Thermolyse ein inertes tiefschmelzendes Lösungsmittel aufgedampft werden.

Eine kurze Kontaktzeit, d.h. eine kurze Verweilzeit in der Heizzone soll gewährleisten, daß von den Molekülen gerade soviel Energie aufgenommen wird, wie zur Spaltung der Bindungen im gewünschten Sinne notwendig ist. Das bedeutet: Unter den speziellen Bedingungen im Strömungssystem gelingt es den Primärprodukten aus der Reaktorzone zu entkommen und sich weiterer Energiezufuhr zu entziehen.

Ein während der Pyrolyse angelegtes Vakuum (ca. 10^{-2} bis 10^{-4} Torr) verhindert weitestgehend die Bildung von Folgeprodukten durch bimolekulare Ereignisse (Dimerisierung, Polymerisierung). Im allgemeinen werden die Bedingungen so gewählt, daß die mittlere freie Weglänge der Pyrolyseprodukte groß ist im Vergleich zu den Abmessungen des Reaktors, so daß hauptsächlich nur Molekül-Wand-Stöße eintreten. Nur besonders schnelle bimolekulare Reaktionen wie Radikal-Radikal-Reaktionen sind bislang unter den Bedingungen der Blitzthermolyse beobachtet worden ^{51,53,56}. Durch die Möglichkeit, Primärprodukte zu untersuchen, ist die Blitzthermolyse auch zu einem wertvollen Instrument für kinetische Studien geworden ⁵⁶.

Als Syntheseprinzip für Thioketene bewährte sich die Blitzthermolyse kürzlich bei der Herstellung des erwartungsgemäß wenig beständigen Dimethylthioketens (21) aus Tetramethyl-1.3-cyclobutandithion (20) ⁵⁷.



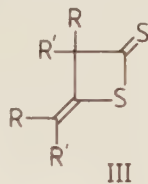
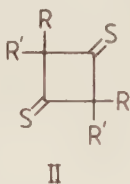
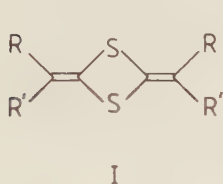
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der Blitzthermolyse neue Thioketene zu synthetisieren und sie anhand ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Besonderes Interesse kam darüber hinaus den Reaktionen der Thioketene zu. Ferner sollte, soweit möglich, der Substituenteneinfluß auf die Stabilität der Thioketene untersucht werden.

B. Allgemeiner Teil

1. Versuche zur Synthese von Thioketenen

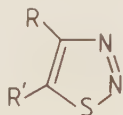
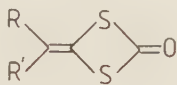
1.1 Allgemeine.

Syntheseprinzip für monomere Thioketene sollte die thermische Spaltung der meist sehr beständigen und zum Teil schon lange bekannten Thioketen-Dimeren unter den Bedingungen der Blitzthermolyse sein. Der Vorteil lag darin, daß bei glatt verlaufender Bindungsspaltung keine weiteren reaktiven Nebenprodukten zu erwarten waren.



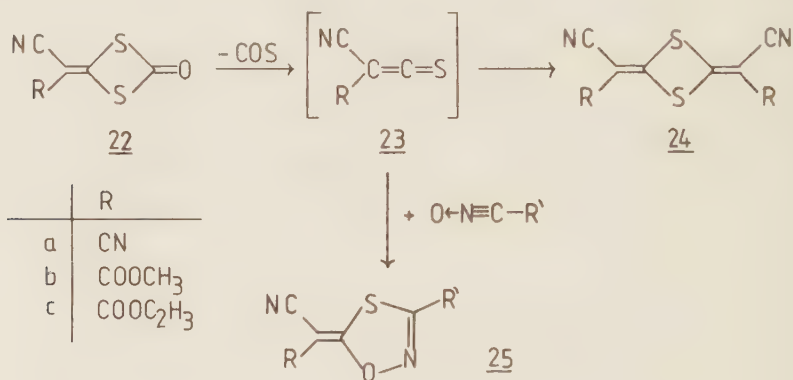
Nach den bisherigen Kenntnissen sind nur Verbindungen der allgemeinen Struktur I (2.4-Bis-alkyliden-1.3-dithietane) als "echte" Thioketen-Dimere aufzufassen. Die Vierring-Derivate des Typs II und III entstehen erfahrungsgemäß nicht aus den monomeren Thioketenen ^{1,2}. Sie sind jedoch auf anderem Wege herstellbar ³⁴.

Weiterhin kamen für die Blitzthermolyse solche Heterocyklen in Betracht, bei denen eine leichte Abspaltung kleiner stabiler und daher reaktionsträger Moleküle (N_2 , COS, CS_2 usw.) zu erwarten war. Als günstige Ausgangsverbindungen boten sich 2-Alkyliden-1.3-dithietan-4-one und 1.2.3-Thiadiazole:



1.2 Blitzthermolyse von 1.3-Dithietan-4-onen

Aus Untersuchungen von Dickore und Wegler¹⁴ ist bekannt, daß die Dithietanone 22 sehr leicht Kohlenoxidsulfid abspalten und im allgemeinen 2.4-Bis-alkyliden-1.3-dithietane 24 liefern⁺). In Gegenwart von 1.3-Dipolen (z.B. Nitriloxiden) entstehen in guten Ausbeuten die 1.4.2-Oxathiazole 25. Bei beiden Reaktionen werden die Thioketene 23 als Zwischenprodukt vermutet.

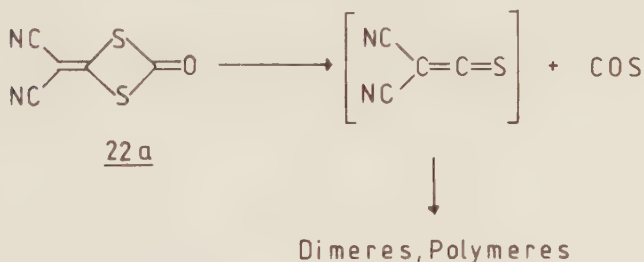


In der Folgezeit sind die Dithietanone 22 mehrfach mit Erfolg als Thioketengeneratoren eingesetzt worden¹⁵⁻¹⁸. Dennoch ist nicht bekannt, ob bei diesen Reaktionen tatsächlich freie Thioketene als Zwischenstufen durchlaufen werden. Die Blitzthermolyse von 22 erschien nun besonders interessant.

⁺) Über die geometrische Anordnung der Substituenten sei keine Entscheidung getroffen.

1.2.1 Blitzthermolyse von 22 a

Die Pyrolysen ⁺⁾ wurden bei 500° - 560°C durchgeführt. Es bildete sich jeweils ein oranger bis roter Kühlfallenbelag, der zum Teil beim Aufdampfen von wenig Lösungsmittel (absol. Methylenchlorid) bei -196°C eine schlagartige Farbvertiefung bzw. Farbänderung erfuhr. Dies deutet auf eine teilweise, schon auf der Kühlfalle stattfindenden Umwandlung (Oligo- bzw. Polymerisation) der primär entstehenden Thermolyseprodukte hin. Damit lassen sich auch die in Methylenchlorid unlöslichen Anteile des Pyrolysats erklären.



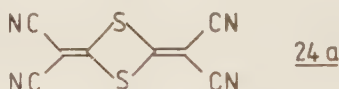
Das bei -65°C aufgenommene IR-Spektrum der vom Kühlfinger isolierten, nur noch schwach rötlichen Pyrolysatlösung zeigt keine Thioketen-Bande im zu erwartenden Bereich (1700 bis 1800 cm⁻¹; siehe l.c.²). Auch fehlen die typischen Banden des Ausgangsproduktes: 1800 und 1810 cm⁻¹; C=O-Valenzschwingung im Vierring. Das Spektrum enthält jedoch außer einer Nitril-Bande bei 2230 cm⁻¹, die für Kohlenoxidsulfid charakteristischen Absorptionen ⁵⁸. Die anfangs noch rötliche Pyrolysatlösung färbte sich nach kurzer Zeit der Aufbewahrung im Trockeneis rein gelb. Aus ihr wurde eine gelbe, kristalline, wenig beständige Substanz isoliert. Das bandenarme IR-Spektrum zeigt im wesentlichen nur zwei starke Ab-

⁺⁾ Alle Blitzthermolysen erfolgten bei 10⁻³ bis 10⁻⁴ Torr. Eine genaue Beschreibung der Apparatur wird im exp. Teil gegeben.

sorptionen bei 2230 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) und 1545 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Es wurde kein definierter Schmelzpunkt beobachtet; beim Erhitzen wurde die Substanz allmählich schwarz. Ebenso färbte sich eine zunächst gelbe Methylenchloridlösung des Produktes bei Raumtemperatur nach einiger Zeit dunkel. Das Massenspektrum belegt, daß es sich bei dem Produkt um dimeres Dicyanthio-
keten handelt:

$$\begin{aligned} m/e &= 216(100\%, \text{Molekül-Ion}), 108(68\%), 82(19\%) \\ &76(9\%), 44(10\%) \end{aligned}$$

Die Struktur des Dimeren läßt sich am einfachsten mit Formel 24a wiedergeben. Über diese Verbindung finden sich in der Literatur bisher keine Angaben.



Die Bildung von Kohlenoxidsulfid und 24a stützt die Annahme, daß es sich bei dem roten thermolabilen Kühlfingerbelag um monomeres Dicyanthioketen handelt. Es ist aber offensichtlich so instabil, daß es sich unter den Versuchsbedingungen nicht weiter charakterisieren läßt. Eine Rückreaktion mit COS zum Ausgangsprodukt kann ausgeschlossen werden.

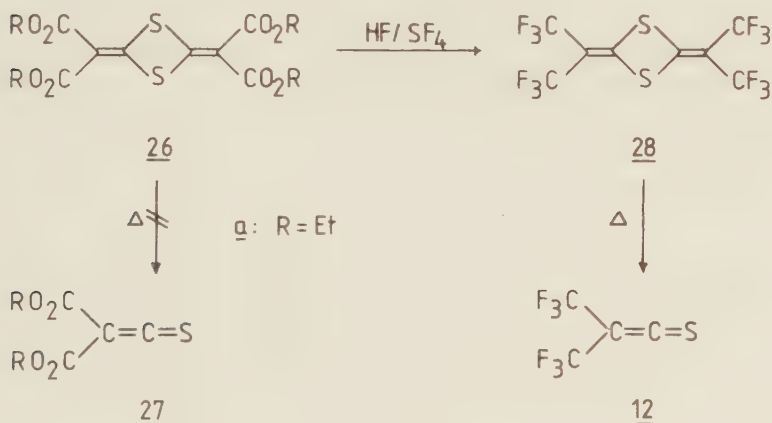
1.2.2 Blitzthermolyse von 22b

Das 1,3-Dithietan-4-on 22b wurde unter ähnlichen Bedingungen pyrolysiert wie 22a. Es trat quantitative Spaltung von 22b ein, aber auch in diesem Fall konnte kein monomeres Thioketen direkt beobachtet werden. Die beim Abtauen vom Kühlfinger erhaltene blaßgelbe Pyrolysatlösung (Methylenchlorid) enthielt nach dem Tieftemperatur-IR-Spektrum (-65°C) praktisch ausschließlich Kohlenoxidsulfid. Der größte Anteil des Pyrolysats

war auf dem Kühlfinger zurückgeblieben. In dem nicht weiter untersuchten Produktgemisch konnten dünn-schichtchromatographisch Schwefel und das Dithietan 26b nachgewiesen werden. Weder die Pyrolysatlösung noch das Substanzgemisch auf dem Kühlfinger enthielt ungespaltenes Ausgangsmaterial.

1.3 Blitzthermolyse von 2.4-Bismethylen-1.3-dithietanen

Raasch ⁴⁸ gelang die thermische Spaltung von 28 zum stabilen Bistrifluormethylthioketen (12). Dies ist das bislang einzige literaturbekannte Beispiel einer Thioketensynthese aus einem 2.4-Bismethylen-1.3-dithietan. Warum 26a nicht auch, analog 28, zum entsprechenden monomeren Thioketen 27 gespalten werden kann, war bisher ungeklärt ². Sollten doch die beiden Estergruppen als elektronenanziehende Reste, ähnlich wie die Trifluormethylgruppen, zur Stabilisierung des Heterokumulens beitragen.



Es stellten sich folgende Fragen:

1. Inwieweit eignen sich 2.4-Bismethylen-1.3.-dithietane generell zur Thioketensynthese unter BT-Bedingungen?
2. Wie verläuft speziell die Thermolyse der 2.4.-Bis-alkoxycarbonylmethylen-1.3-dithietane (26)?

1.3.1 Blitzthermolyse von 2.4-Bis-(dimethoxycarbonylmethylen)-1.3-dithietan (26b)

Die Blitzthermolyse von 26b wurde bei 820° - 860°C durchgeführt. Um eine möglichst quantitative Spaltung des thermisch sehr stabilen Desaurins zu erreichen, wurde zur Verlängerung der Kontaktzeit das beheizte Quarzrohr mit einer lockeren Packung aus Quarzwolle (100 mg) versehen. Ein nicht unbedeutender Teil des Pyrolysats schied sich vor dem Erreichen der Kühlfalle an der kalten Innenwand der Apparatur als gelblicher Substanzbelag ab. Diese wenig flüchtige Verbindung konnte IR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch als praktisch reines Dithietan 26b identifiziert werden.

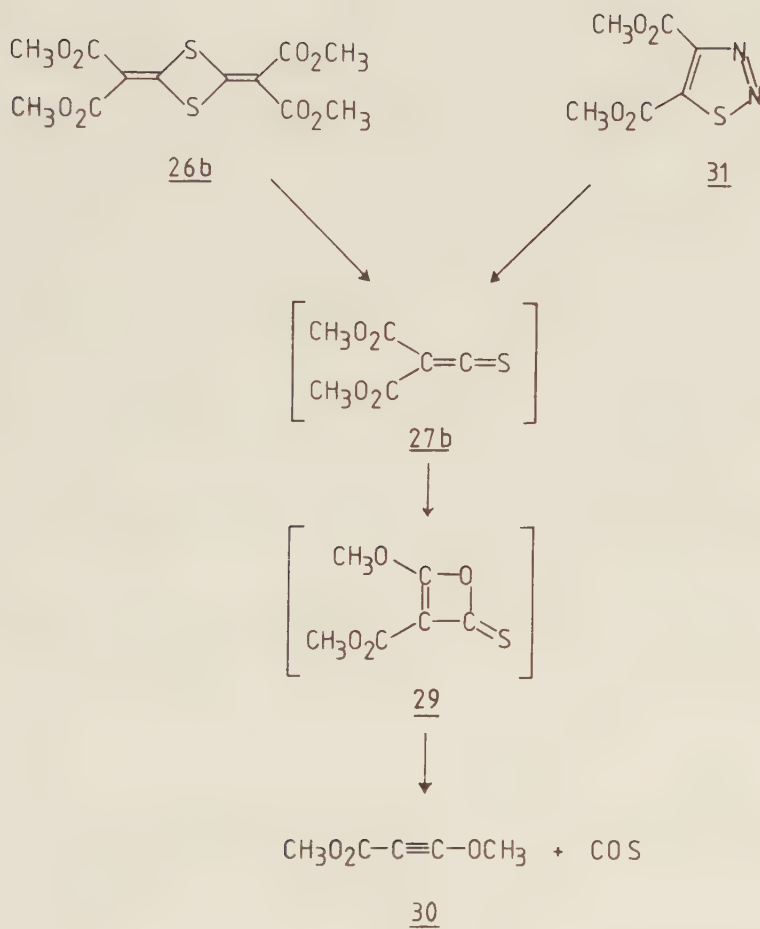
Die Frage, ob 26b unzersetzt durch die Reaktorzone sublimierte, oder durch Dimerisierung des gebildeten Thioketens 27b entstanden ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Das IR-Spektrum (bei -65°C) der rötlichen Pyrolysatlösung (Methylenchlorid) zeigt neben den für Kohlenoxidsulfid typischen Banden eine starke Bande bei 2215 cm^{-1} und zwei schwächere Banden bei 1790 und 1700 cm^{-1} . Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwanden die letzteren ganz, die Banden von Kohlenoxidsulfid nahmen an Intensität ab.

Das Einengen der Pyrolysatlösung ergab ein dunkelbraunes Öl, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß das Thioketen 27b zumindest kurzzeitig in monomerer Form existierte.

Die Kohlenoxidsulfid-Abspaltung kann plausibel über eine intramolekular verlaufende Cycloadditionsreaktion des primär entstandenen Thioketens formuliert werden. Der Zerfall des erwartungsgemäß instabilen, ungesättigten β -Thiolactons 29 führt schließlich zu Kohlenoxidsulfid und dem Alkin 30.



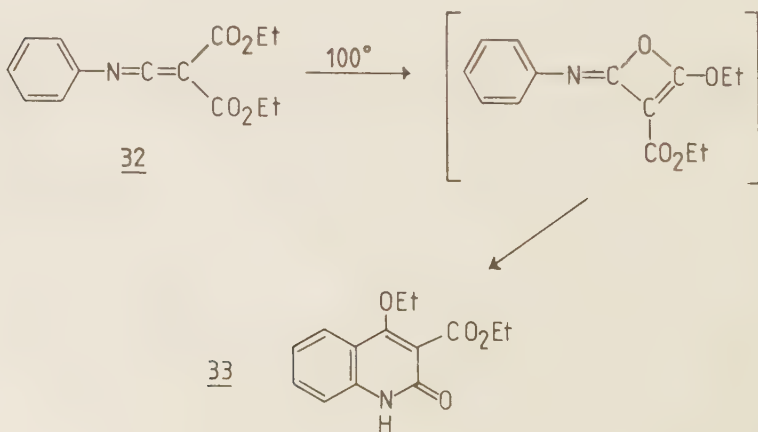
Mit dem vorstehenden Zerfallsmechanismus stehen die charakteristischen IR-Banden bei 2220 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} in Einklang, ebenso deren Verschwinden beim Erwärmen auf Raumtemperatur, da bekanntlich Verbindungen des Typs 30 sehr unbeständig sind ⁵⁹.

Eine weitere Bestätigung der intramolekularen Zerfallsreaktion von 27b lieferte die Blitzthermolyse von 4,5-Dimethoxycarbonyl-1,2,3-thiadiazol (31) ⁶⁰. Das Tieftemperatur-IR-Spektrum (-65°C) der Pyrolysatlösung ist identisch mit dem der Thermolyseprodukte von 26b. Auch hierbei entstand zweifelsfrei Kohlenoxidsulfid und 30.

Die ebenfalls bei Raumtemperatur verschwindende IR-Bande bei 1785 cm^{-1} liegt im für 27b zu erwartenden Bereich (vergl. Bis-(trifluormethyl)-thioketen: 1783 cm^{-1} ⁴⁴). Abfangversuche scheiterten jedoch. Die Zugabe von Methanol, Ethanthiol bzw. Dimethylamin zur Pyrolysatlösung bei ca. -80°C ergab lediglich komplexe, nicht weiter auftrennbare Produktgemische.

Die Zerfallsreaktion von 27b zu Kohlenoxidsulfid und 30 ist insofern bemerkenswert, als in der Heterokumulenchemie kaum derartige Beispiele ⁶¹⁻⁶³ bekannt sind.

So wird für die bei der Destillation des N-Phenyl-ketenimindicarbonsäurediethylesters 32 stattfindende Isomerisierung zum Chinolon 33 ein ähnlicher Mechanismus in Betracht gezogen ⁶¹.

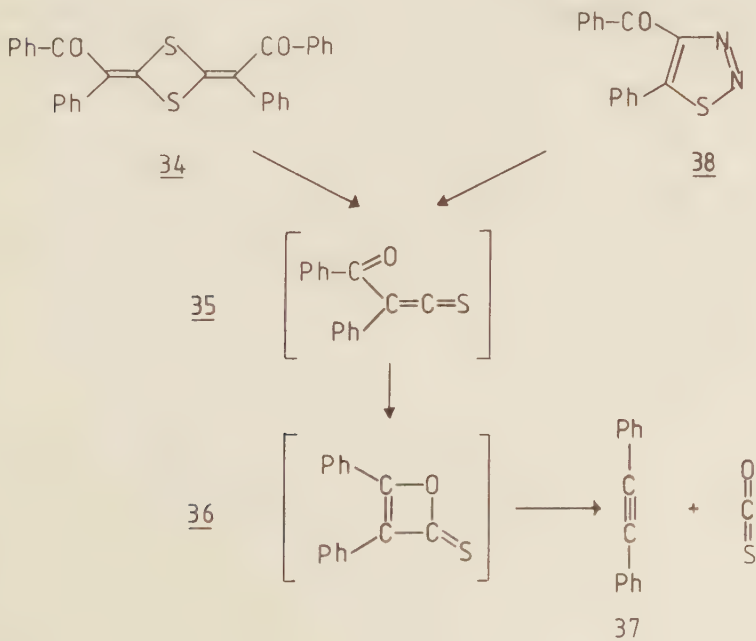


1.3.2 Blitzthermolyse des 2.4.-Bis-(phenylbenzoyl-methylen)- 1.3.-dithietans (34)

Um zu prüfen, ob die im vorangegangenen Kapitel beschriebene intramolekulare Zerfallsreaktion allgemein für Thioketene gilt, die in α -Stellung Carbonylgruppen tragen, wurde das Desaurin 34 thermolysiert.

Bei 940°C und verlängerter Kontaktzeit (Quarzwolle) entstand neben wenig gelbem, schwerlöslichem Produkt (Oligomeres) praktisch ausschließlich Diphenylacetylen (37) und Kohlenoxidsulfid. Das Diphenylacetylen wurde IR-spektroskopisch und chromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen, Kohlenoxidsulfid anhand des IR-Spektrums.

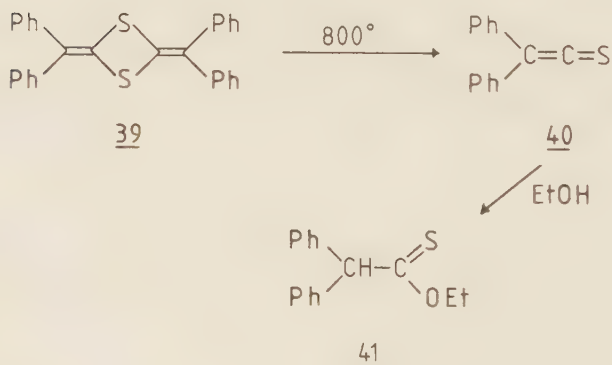
Auch in diesem Falle gelangte man durch Blitzthermolyse des Thiadiazols 38 zu den gleichen Thermolyseprodukten⁶⁰, die sich wiederum nur über die intramolekulare Cycloaddition des Phenylbenzoyl-thioketens (35) zum Thiolacton 36 und dessen Zerfall erklären lassen.



1.3.3 Blitzthermolyse von 2.4-Bis-(diphenylmethyl)- 1.3-dithietan (39)

Die Spaltung von 39 bei ca. 800°C verlief glatt. Während der Blitzthermolyse wurde absolutes Ethanol als Lösungsmittel und Reaktionspartner einkondensiert. Es schlug sich auf dem Kühlfinger eine tiefblaue Substanz nieder, bei der es sich, wie nachfolgende Untersuchungen (siehe Kap. 1.4.1) zeigten, um Diphenylthioketen (40) handelte.

Nach dem Abtauen vom Kühlfinger wurde eine intensiv blaue, ethanolische Lösung erhalten, die sich erst nach einiger Zeit bei Raumtemperatur entfärbte. Neben wenig unlöslichen Anteilen (Dimeres bzw. Polymeres) wurde in guter Ausbeute der Diphenylthionessigsäure-ethylester erhalten (41), der durch Spektrenvergleich mit einer auf unabhängigem Wege hergestellten Probe identifiziert wurde.



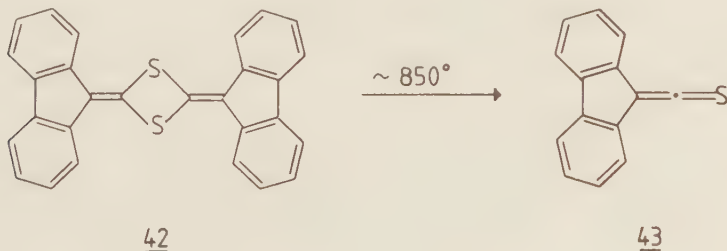
1.3.4 Blitzthermolyse von 2.4-Difluorenyliden-1.3-dithietan (42)

Die Thermolysen von 42 gestalteten sich aus zwei Gründen besonders schwierig: Erstens ist 42 extrem wenig flüchtig (Schmp. ca. 376°C !), so daß der Substanzfluß durch die Reaktorzone unbefriedigend blieb. Zweitens setzte sich das Pyrolysat zum größten Teil schon vor dem Erreichen des Kühlfingers an der Innenwand der Apparatur ab, was sehr verdünnte Produktlösungen zur Folge hatte und die weiteren Untersuchungen erschwerte.

Aufgrund der hohen Pyrolysetemperatur ($800^{\circ} - 900^{\circ}\text{C}$) und dem damit verbundenen großen Temperaturgefälle zwischen beheiztem Quarzrohr und Kühlfinger (-196°C) konnte jedoch der geometrische Abstand nicht beliebig verkleinert werden.

Auch das Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes während der Pyrolyse konnte die Substanzablagerung vor der Kühlfalle nicht in befriedigender Weise verhindern.

Die vom Kühlfinger aufgefangenen Pyrolysatlösungen enthielten neben 42 eine thermolabile Verbindung, die aufgrund der IR- und UV-Spektren als 2.2'-Biphenylylen-thioketen (43) anzusprechen ist.



Das Tieftemperatur-IR-Spektrum der Pyrolysatlösung (Methylenchlorid) wies eine Bande bei 1745 cm^{-1} auf, die beim Erwärmen

auf Raumtemperatur nach kurzer Zeit verschwand. Zum Vergleich die charakteristischen IR-Banden bisher vermessener Thioketene ^{1,2} (in cm^{-1}):

1755 (10), 1745 (11), 1783 (12), 1757 (16) und 1789 (21)

Überraschend war die Tatsache, daß das IR-Spektrum (KBr) einer Probe des roten Substanzbelages vor der Kühlfalle ebenfalls diese Bande zeigte. Löste man etwas von diesem auch 42 enthaltendem Produktgemisch in Methylenchlorid, so konnte innerhalb von ca. 1 Stunde das Verschwinden der anfangs deutlichen IR-Bande bei 1745 cm^{-1} beobachtet werden. Dies gibt einen Hinweis auf die beachtliche Stabilität von 43 in Substanz im Vergleich zur Lösung.

Das UV-Spektrum der Pyrolysatlösung (CH_2Cl_2) weist ein - ebenfalls mit der Zeit verschwindendes - Absorptionsmaximum bei 620 nm mit sehr kleiner Extinktion auf.

HMO-Berechnungen zufolge ⁶³ ist für den längstwelligsten Übergang bei der Lichtabsorption des Thioketens 43 eine Bande bei 602 nm mit extrem kleiner Oszillatorenstärke zu erwarten.

Ein endgültiger Strukturbeweis durch Abfangprodukte konnte aus oben genannten Gründen unter diesen Bedingungen jedoch nicht erhalten werden.

1.3.5 Zusammenfassung von Kapitel 1.3

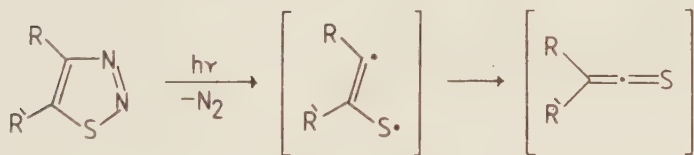
1. 2.4-Dialkyliden-1.3-dithietane lassen sich unter den Bedingungen der Blitzthermolyse bei hohen Temperaturen (ca. $750^\circ\text{--}940^\circ\text{C}$) zu den entsprechenden Thioketenen spalten. Sie eignen sich jedoch aufgrund ihrer meist beträchtlichen Schwerflüchtigkeit (mit Ausnahme von 39) nicht zum Umsatz größerer Substanzmengen.
2. Thioketene, die in α -Stellung Carbonylgruppen tragen, sind unter den Bedingungen der Blitzthermolyse instabil und zerfallen in einer intramolekularen Reaktion zu Kohlenoxidsulfid und Alkin-Derivaten.

1.4 Blitzthermolyse von 1.2.3-Thiadiazolen

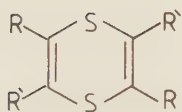
1.2.3-Thiadiazole spalten im Massenspektrometer sehr leicht Stickstoff ab. Im Falle arylsubstituierter Thiadiazole konnte eine Umlagerung des zunächst gebildeten $(M-N_2)^+$ -Ions zu einem Thioketen-Ionenradikal nachgewiesen werden ³⁸.

In Analogie zur Ionenstoß-induzierten Fragmentierung stehen die Ergebnisse der Photolyse. Durch Stickstoffeliminierung entstehen als primäre Photoprodukte 1.3-Diradikale ⁶⁵. Die Folgereaktionen sind stark substituentenabhängig ³⁷.

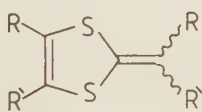
Wie Kirmse und Horner ³⁵ zeigten, liefern arylsubstituierte 1.2.3-Thiadiazole bei Belichtung als Hauptprodukt die 1.3-Dithiole 46 und daneben, im Falle des Diphenylthiadiazols, das 1.4-Dithiin 45a. Die 1.3-Dithiolbildung erklärt sich durch Umlagerung des Primärproduktes zum Thioketen mit anschließender Addition eines unveränderten Bruchstückes an die CS-Doppelbindung.



44 a, b, c



45 a



46 a, b, c

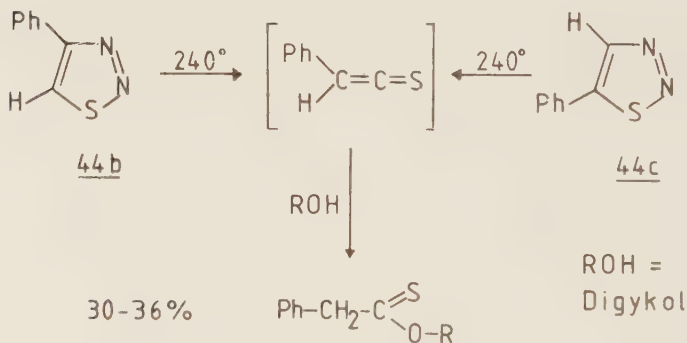
	R	R'
a	Ph	Ph
b	Ph	H
c	H	Ph

Bei carbonylsubstituierten 1.2.3-Thiadiazolen wird daneben die Bildung substituierter Thiophene beobachtet ^{35, 37}.

Nur in einem Fall, nämlich bei der Matrixphotolyse des unsubstituierten Thiadiazols, gelang bisher der direkte spektroskopische Nachweis des gebildeten Thioketens ^{66, 67}.

Auch die Thermolyse von Thiadiazolen zeigt Parallelen zum massenspektrometrischen bzw. photolytischen Zerfall. So liefert die Thermolyse von 44a in siedendem Naphthalin Tetraphenylthiophen und das 1.3-Dithiol 46a ^{12, 37}.

Führt man die Zersetzung in einem hochsiedenden nucleophilen Lösungsmittel (z.B. Diglykol) durch, so läßt sich das intermediär auftretende Thioketen abfangen ³³:



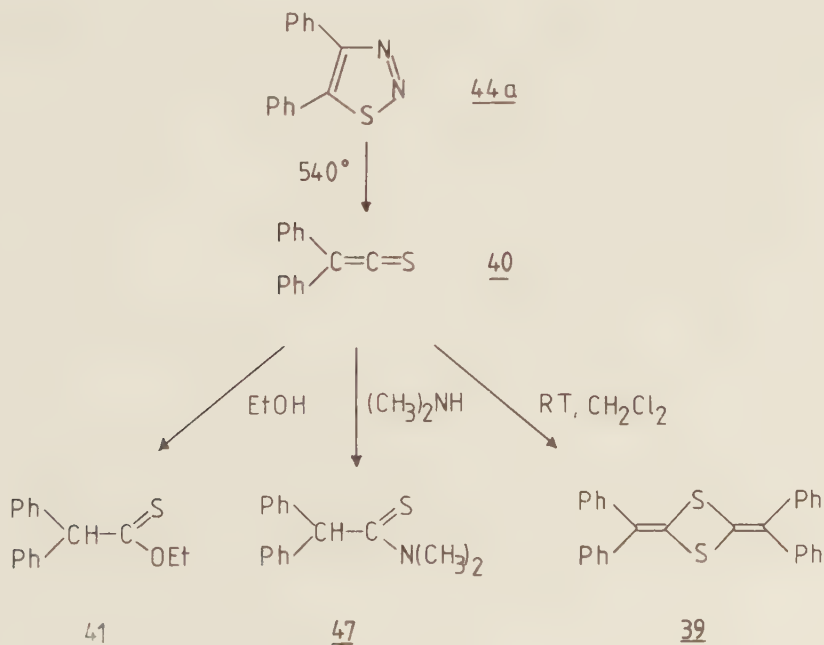
Monomere Thioketene konnten jedoch auf diesem Wege bisher weder isoliert noch direkt nachgewiesen werden.

1.4.1 Blitzthermolyse von 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiazol (44a)

Eine massenspektrometrische Untersuchung der Zerfallsprodukte von 44a bei verschiedenen Temperaturen zeigte, daß mit steigender Temperatur die Schwefelabspaltung bzw. der Anteil an Diphenylacetylen stark zunimmt, während bei niedrigeren Temperaturen Ausgangsverbindung ungespalten bleibt. Günstigster Temperaturbereich für die thermische Spaltung von 44a sollten demnach $500^{\circ} - 580^{\circ}\text{C}$ sein.

Die Blitzthermolyse bei diesen Temperaturen lieferte tiefblaue Kühlfingerbeläge bzw. - nach dem Abtauen - intensiv blaue Thioketenlösungen.

Der Strukturbeweis für das Diphenylthioketen (40) folgt eindeutig aus den spektralen Daten und dem chemischen Verhalten.



Die spektralen Daten von 40 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt

Tabelle 1 Spektrale Daten von 40

IR (CH ₂ Cl ₂) ⁺ cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm) (ε)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ (ppm, i-TMS)
1725	624 (310)	32.29 (C _{term.})
	275 (31620)	271.18 (C _{zentr.})

⁺aufgenommen bei -65°C

Die starke IR-Bande bei 1725 cm⁻¹ verliert beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur rasch an Intensität und verschwindet schließlich. Bisher bekannte isolierbare Thioketene absorbieren im gleichen Bereich ^{1,2}. Mit der blauen Farbe der Thioketenlösung verschwindet beim Erwärmen auch das längstwellige UV-Absorptionsmaximum bei 624 nm. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 40 wurde bei -50°C aufgenommen (Diskussion, siehe Kap.1.5.3.)

Mit Dimethylamin reagiert 40 bei -80°C rasch und quantitativ zum Diphenylthioessigsäure-dimethylamid 47. Mischschmelzpunktprobe und Vergleich der IR- und PMR-Daten beweisen die Identität mit einer auf unabhängigem Wege dargestellten Probe. Direktes Einkondensieren von Dimethylamin während der Pyrolyse lieferte ebenfalls 47. Diese Reaktion wurde zur Ausbeute- bzw. Konzentrationsbestimmung benutzt, nachdem durch Vorversuche sichergestellt war, daß weder 44a noch 39 unter den gegebenen Bedingungen mit Dimethylamin reagieren.

Mit Ethanol entsteht aus 40 der Thionester 41, der ebenfalls durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe ⁷⁵ identifiziert wurde. Bei Zusatz von Ag^+ -Ionen erfolgt in wäßrig-alkoholischer Lösung quantitative Entschwefelung zum Diphenylelessigsäure-ethylester, der gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

Läßt man die bei der Blitzthermolyse erhaltene Thioketenlösung bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden der Blaufärbung stehen, so erhält man beim Einengen das 1.3-Dithietan 39 in Form gelber Nadeln. Die Identifizierung erfolgte durch Schmelzpunkt ²⁴, Elementaranalyse und Massenspektrum.

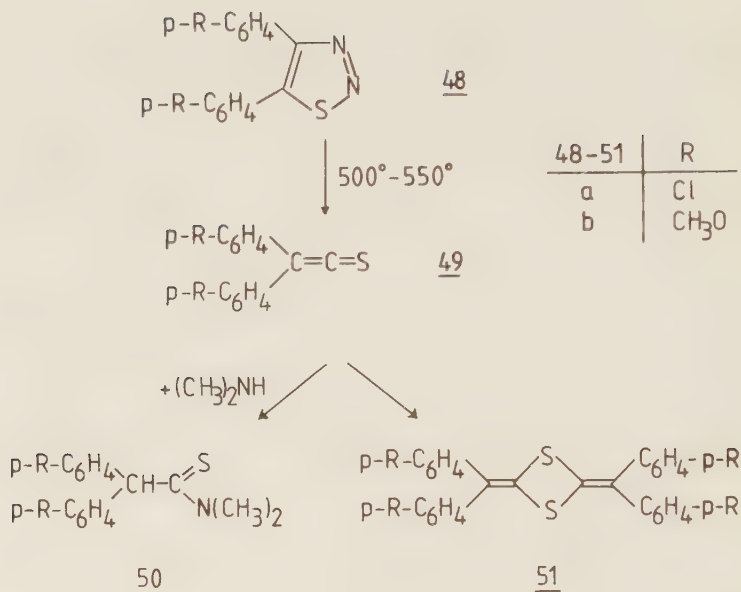
Die Thioketen-Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Thiadiazol waren 35% bei 850°C und 73% bei 540°C. Der Tolan-Anteil ist bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 540°C vernachlässigbar gering. Wie auch aus den Spektren ersichtlich ist, erhält man praktisch reine Thioketenlösungen, da eventuell entstandenes Oligomeres sehr schwerlöslich ist und beim Abtauen auf dem Kühlfinger zurückbleibt.

Als Lösungsmittel eignen sich am besten trockenes Methylenchlorid, Diethylether oder Frigene. n-Pentan zeigt gegenüber 40 ein zu geringes Lösungsvermögen.

Am bequemsten werden die bei der Pyrolyse gewonnenen Thioketenlösungen direkt für weitere Umsetzungen verwendet. Das Diphenylthioketen läßt sich jedoch auch in Substanz isolieren. Entfernt man aus der gekühlten Pyrolysatlösung vorsichtig das Lösungsmittel, so erhält man 40 in feinkristalliner Form (Schmp. 7 - 10°C). Im geschmolzenen Zustand erfolgt rasche Umwandlung durch Homopolymerisation.

1.4.2 Blitzthermolyse von 48a und b

Der Vergleich der (kinetischen) Stabilitäten verschieden substituierter Diphenylthioketene sollte Aufschluß geben über den elektronischen Substituenteneinfluß auf das Thioketengerüst. Deshalb wurden die Thiadiazole 48a und b der Blitzthermolyse unterworfen.



Nach der Pyrolyse bei $500^\circ - 550^\circ\text{C}$ im Hochvakuum wurden praktisch reine, aber ziemlich thioketenarme Lösungen erhalten. Hinderlich wirkte sich dabei die gegenüber dem unsubstituierten Diphenylthiadiazol deutlich herabgesetzte Sublimationsgeschwindigkeit von 48a und b aus. So konnte aus technischen Gründen - und um vorzeitige Zersetzung zu vermeiden - insgesamt nur ein geringer Substanzfluß erzielt werden (1g Thiadiazol in 6-7h).

Die Strukturzuordnung von 49a und b stützt sich auf die physikalischen Daten und das chemische Verhalten. Die spektralen Daten der blauen bzw. grünblauen Thioketene 49a und b finden sich in Tabelle 2.

Wegen seiner Instabilität konnte vom Bis-(p-methoxyphenyl)-thioketen (49b) kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Tabelle 2 Spektrale Daten von 49a und b

Verf.	IR (CH_2Cl_2) cm^{-1}	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) (ϵ)	^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm, i-TMS)
<u>49a</u>	1725 (in Nujol:1725)	627 (200) 308 (15800) 281 (25100) 230 (28180)	91.21 ($\text{C}_{\text{term.}}$) 269.12 ($\text{C}_{\text{zentr.}}$)
<u>49b</u>	1725	647	-

Mit Dimethylamin entstehen die Thioamide 50a und b in quantitativer Ausbeute.

Überläßt man die Thioketenlösungen bei Raumtemperatur einige Zeit sich selbst, so färben sie sich gelb, wobei jeweils ein intensiv gelbes kristallines Produkt abscheidet. Die hohen Schmelzpunkte, die Schwerlöslichkeit in praktisch allen organischen Lösungsmitteln, die dem 2.4.-Bis-(diphenylmethylen)-1.3.-dithietan ähnlichen UV-Spektren, die Massenspektren und das typische Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure ²⁴ (tiefblaue Lösungen) weisen die Reaktionsprodukte als die Thioketen-Dimeren 51a und b aus.

Die physikalischen Daten von 50a und b und 51a und b sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Physikalische Daten von 50a und b

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)
<u>50a</u>	142-144	1500 1385 1275 1120	3.23 (3H;s) 3.50 (3H;s) 5.43 (1H;s) 7.20 (8H;s)
<u>50b</u>	98-99	1520 1390 1250 1125	3.30 (3H;s) 3.54 (3H;s) 3.80 (6H;s) 5.52 (1H;s) 7.03 (8H;q)

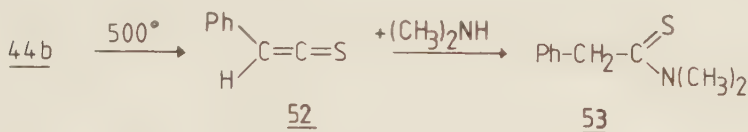
Tabelle 4 Physikalische Daten von 51a und b

Verb.	Schmp. °C	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)	Massenspektrum m/e
<u>51a</u>	296-298	360 235 (Schulter)	Ber. 556 Gef. 556
<u>51b</u>	233-234	355 247 (Schulter)	Ber. 540 Gef. 540

1.4.3 Blitzthermolyse von 4-Phenyl-1.2.3-thiadiazol (44b)

Die Thermolyse von 44b bei 500°C und 10⁻⁴Torr lieferte einen tiefblauvioletten Kühlfingerbelag, der sich zum Teil unter Ausbildung gelber Flecken weiter veränderte. Obwohl während der Pyrolyse zur Verdünnung Methylenchlorid bzw. Trichlorfluormethan eindestilliert wurde, war das Pyrolysats offenbar selbst bei den herrschenden tiefen Temperaturen (ca. -196°C) noch so reaktiv, daß teilweise Folgeprodukte gebildet wurden. Wesentlich rascher verlief die Umwandlung dann beim Abtauen vom Kühlfinger - die Pyrolysatlösung kommt dabei kurzzeitig mit nicht kühlbaren Apparaturteilen in Berührung - so daß nur noch schwach blaugrüne verdünnte Lösungen erhalten wurden.

Die spektralen Daten und die Reaktion mit Dimethylamin belegen, daß es sich bei dem sehr instabilen Pyrolyseprodukt um monomeres Phenylthioketen (52) handelt.



Das mit einem Rapidspektrometer aufgenommene UV-Spektrum ⁺⁾ einer Methylenchloridlösung von 52 zeigt eine intensitätsschwache Absorption bei 596 nm mit einer bei gegebener (unbekannter) Konzentration geschätzten Halbwertszeit von 5 Sekunden.

Das IR-Spektrum einer Frigenlösung von 52 bei -60°C weist eine beim Erwärmen rasch verschwindende Bande bei 1745 cm⁻¹ auf.

⁺⁾ Herrn H.U. Wagner danke ich herzlich für die Aufnahme der Rapid-UV-Spektren.

Seiner ausgeprägten Neigung zur Homopolymerisation zufolge reagierte das Phenylthioketen ohne geeignete Reaktionspartner zu Oligomergemischen.

Fängt man das 52 direkt auf der Kühlfalle mit Dimethylamin ab, so erhält man Phenylthioessigsäure- dimethylamid (53) in ca. 70% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Thiadiazol. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmelzpunktsprobe und durch Spektrenvergleich mit einer auf unabhängigem Wege hergestellten authentischen Probe.

Das Thiadiazol 44b reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit Dimethylamin.

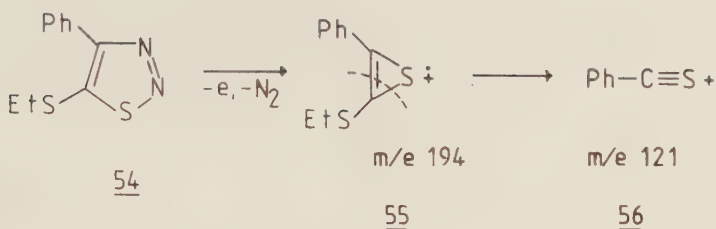
1.4.4 Blitzthermolyse von 5-Ethylmercapto-4-phenyl-1.2.3-thiadiazol (54)

1.4.4.1 Massenspektrum von 54

Die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung des Thiadiazols 54 kann kaum anders als über eine Thiiren-Zwischenstufe erklärt werden.

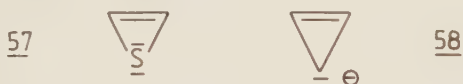
Der Zerfall wird durch die Stickstoffabspaltung eingeleitet ($M-N_2^+$ -Ion: m/e 194, 27,4% rel. Intensität).

Die weitaus intensivste Massenlinie ist dem Fragmention 56 (m/e 121, 100%) zuzuordnen. Seine Entstehung erfordert nach primärer Stickstoffeliminierung aus dem Molekülion die Bindungsbildung zwischen Schwefel und dem phenylsubstituierten C-Atom des Thiadiazolgerüsts. Erst über das dabei entstehende Thiiren-Ionenradikal 55 wird die Abspaltung des Thiobenzoylions 56 verständlich.

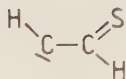


Ein ähnlicher Abbaumechanismus wurde auch für den elektronenstoß-induzierten Zerfall von 5-Anilino-1,2,3-thiadiazolen gefunden³⁸.

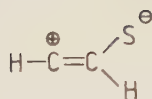
Die Frage, ob das Thiiren (57), ein dem Cyclopropenyl-Anion (58) isoelektronisches antiaromatisches 4 π -Elektronensystem, oder dessen Derivate als echte Reaktionszwischenstufen auftreten, ist von verschiedenen Arbeitsgruppen diskutiert worden^{38, 66-74}.



Dewar und Ramsden⁶⁸ berechneten für den Grundkörper ein lokales Energieminimum. Nach den Ergebnissen von MINDO/3-Rechnungen sollten das wesentlich weniger stabile Thioketocarben 59 bzw. das ebenfalls ungünstigere Zwitterion 60 ohne Aktivierungsenergie in den stabileren Heterocyclus 57 übergehen.



59



60

Die Autoren schließen daraus, daß das Thiiren, wenn es im Verlauf einer chemischen Reaktion erst einmal gebildet worden ist, eine stabile Zwischenstufe darstellen sollte. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Polansky et al.⁷⁰. Die Berechnungen von Clark⁶⁹ liefern allerdings pessimistischere Aussagen über die Stabilität von 57.

Aber auch experimentelle Befunde fordern die Existenz von Thiiren-Zwischenstufen^{66, 67, 70-73}.

So lassen sich zum Beispiel die Ergebnisse der Matrixphotolyse von teilweise deuterierten bzw. ¹³C-markiertem 1.2.3-Thiadiazol am besten mit der Annahme einer Thiiren-Zwischenstufe erklären^{66, 67}.

Auch die Reaktion von photolytisch hergestellten Schwefelatomen mit verschiedenen Acetylenen liefert starke Hinweise auf Thiirene als Primärprodukte⁷².

Über eine symmetrische Zwischenstufe muß auch die Thermolyse von 1.2.3-Thiadiazolen in Gegenwart von Dieisennona-carbonyl formuliert werden⁷¹.

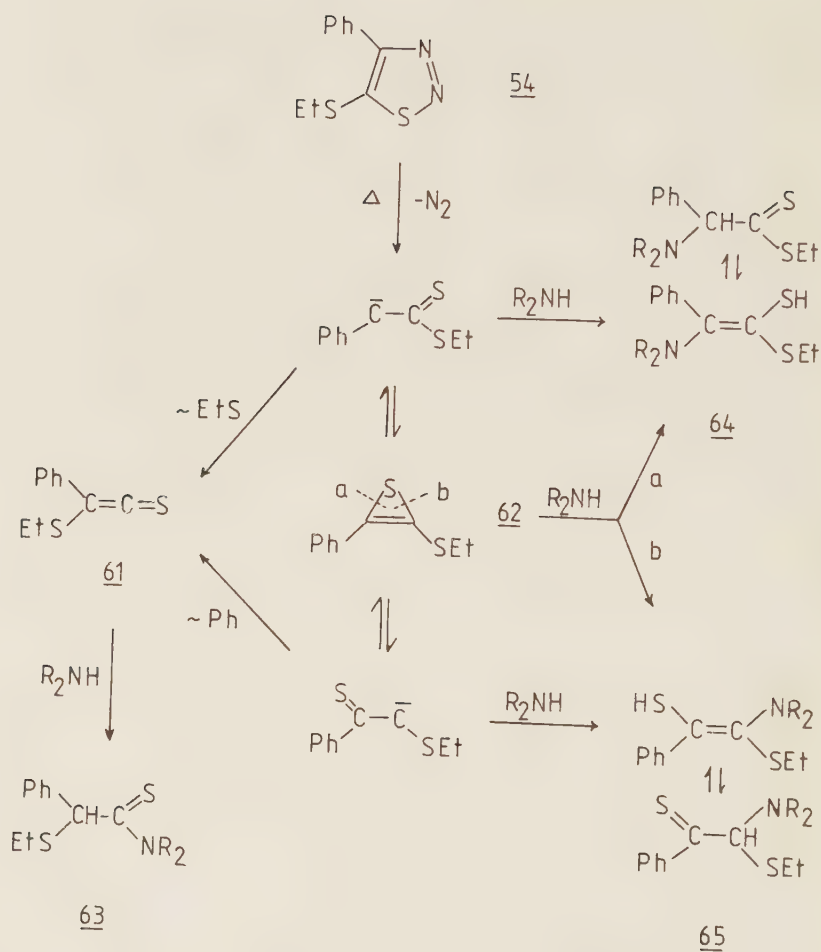
Sollte in Analogie zum massenspektrometrischen Zerfall auch die Thermolyse des Thiadiazols 56 in der Gasphase über ein Thiiren verlaufen? Dies wäre umso eher zu erwarten, als allgemein bei geringer Wanderungstendenz des Substituenten in 5-Position des Thiadiazols der intramolekulare Ringschluß zum Thiiren gegenüber der anionotropen Elektronenscxtett-

Umlagerung zum Thioketen an Bedeutung gewinnen könnte. Über die relative Wanderungsfähigkeit von funktionellen Gruppen, speziell von Mercaptogruppen, bei einer thermisch induzierten Wolff-Umlagerung ist bisher wenig bekannt ^{76, 77}.

Eine direkte Beobachtung des bei der Pyrolyse möglicherweise auftretenden Thiirens schien nach allen bisherigen Erfahrungen ^{66, 67, 72} kaum aussichtsreich. Es sollte sich jedoch durch Abfangreaktionen nachweisen lassen.

Das folgende Schema enthält die wichtigsten Reaktionsmöglichkeiten denkbarer Thermolyseprodukte mit Dimethylamin. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind mögliche Folgereaktionen primärer Abfangprodukte mit überschüssigem Dimethylamin nicht mit aufgeführt.

Die Bildung von 65 bzw. dessen Folgeprodukte wäre nur über das Thiiren 62 erklärbar.



1.4.4.2 Blitzthermolyse von 54

Die Blitzthermolyse des Thiadiazols 54 bei 440°C lieferte einen ziemlich unbeständigen blaugrünen Kühlfallenbelag. Als Lösungsmittel wurde absolutes Methylenchlorid einkondensiert. Beim Abtauen trat größtenteils Umwandlung des Pyrolysats ein, erkennbar an der Farbveränderung.

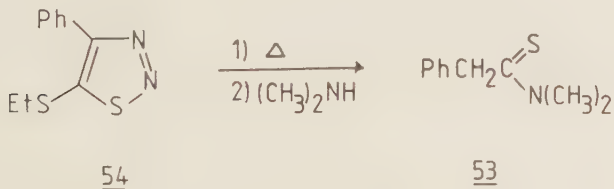
Aufgrund der offensichtlichen Unbeständigkeit des Pyrolysats mußte auf eine spektroskopische Untersuchung verzichtet werden.

Ließ man das Pyrolysat mit unmittelbar nach der Heizzone einkondensiertem Dimethylamin reagieren, so entstanden drei Produkte, wie aus dem PMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ersichtlich ist.

Ihr Mengenverhältnis war von der Pyrolysetemperatur abhängig. Bei 380°C bildete sich das Thioamid 63 als Hauptprodukt, während es bei 540°C nur noch in Spuren zu finden war. Gleichzeitig nahm mit steigender Temperatur der Anteil an Phenylthioessigsäure-dimethylamid (53) und einem dritten Produkt zu, das wegen seiner Unbeständigkeit nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte durch präparative Dickschichtchromatographie.

Die Bildung des Thioamids 53 zeigt, daß vor allem bei höherer Temperatur neben Stickstoff aus 54 auch der Ethylmercaptorest abgespalten wird. Der Nachweis von 53 erfolgte dünn-schichtchromatographisch und durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe.



Das Thioamid 63, farblose säulenförmige Kristalle, ist als Abfangprodukt des Thioketens 61 zu betrachten. Die Bildung von 61 erklärt sich durch eine Wolff-Umlagerung des primären Thioketocarbens unter Wanderung der Ethylmercapto-Gruppe. Der theoretisch mögliche Weg zu 61 über das Thiiren 62 (siehe Schema) muß ausgeschlossen werden, da keine der Thiiren- Zwischenstufe entsprechenden Abfangprodukte gefunden wurden.

Die Strukturzuordnung von 63 stützt sich auf die Elementaranalyse und die spektralen Daten (Tabelle 5).

Tabelle 5 Physikalische Daten von 63

Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	Massenspektrum m/e
52-53	1520	7.50 (5H;m)	239 (M ⁺ +1, 56%)
	1500	5.46 (1H;s)	210 (14%)
	1385	3.50 (3H;s)	207 (10%)
	1270	3.23 (3H;s)	179 (56%)
	1115	2.61 (2H;q)	146 (100%)
		1.26 (3H;t)	

Das dritte Produkt ließ sich zwar größtenteils unverändert chromatographieren, zersetzte sich aber beim Versuch, es in Substanz zu isolieren bzw. umzukristallisieren. Sein PMR-Spektrum zeigt neben dem Signal der Phenylprotonen ein Singulett bei $\delta = 6.33$ ppm, ein Quartett bei $\delta = 4.91$ ppm und ein Doublett bei $\delta = 1.65$ ppm im Intensitäts-Verhältnis 1:1:3. Die Kopplungskonstanten betragen 7 Hz. Charakteristische Signale, die einer Ethylmercapto- bzw. einer Dimethylamino-Gruppe zuzuordnen wären, fehlen. Es handelt sich bei dieser

Substanz also nicht um ein Reaktionsprodukt des Dimethylamins. Eine eindeutige Strukturbestimmung muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Da bei der Thermolyse von 54 lediglich die genannten Produkte und keine dem Thiiren 62 entsprechenden Abfangprodukte entstanden, kann 62 als Zwischenstufe ausgeschlossen werden.

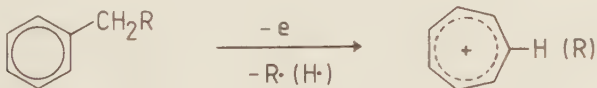
1.4.4.3 Diskussion

Das voneinander abweichende Ergebnis der elektronenstoß-induzierten bzw. thermischen Fragmentierung des Thiadiazols 54 findet eine Erklärung in einer einfachen Störungsbetrachtung ⁷⁸.

Nach Dougherty ⁷⁸ werden vor allem dann keine Parallelen zwischen dem massenspektrometrischen Zerfall und der Thermolyse einer Verbindung gefunden, wenn für das Fragmention aufgrund seiner Ladung eine andere Stabilität zu erwarten ist als für die neutrale Spezies.

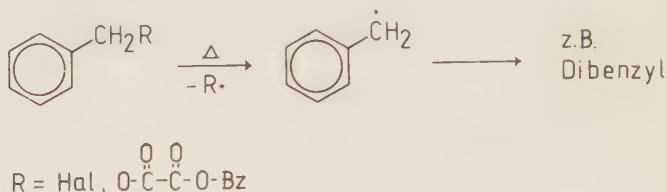
Beispielsweise sollten die Molekülionen aromatischer Verbindungen deutlich schwächer aromatisch sein, d.h. eine niedrigere Resonanzenergie besitzen als die neutralen Vergleichsverbindungen ⁷⁸.

In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß aus den Molekülionen von Alkylbenzolen und verwandten Verbindungen im Massenspektrometer resonanzstabilisierte Tropyliumionen entstehen ⁷⁹.



R = H, Alkyl, Hal, OH usw.

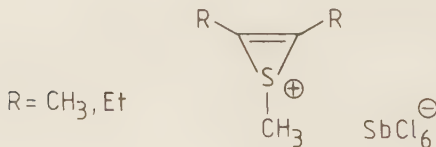
Die Pyrolyse von Benzylderivaten liefert dagegen hauptsächlich Produkte, die sich von nicht umgelagerten Benzylradikalen ableiten ^{80, 81}.



Entsprechendes gilt offensichtlich im betrachteten Fall. Das Thiiren-Ionenradikal aus 56 sollte, da ihm ein Elektron aus einem antibindenden Molekülorbital (HOMO) fehlt, schwächer antiaromatisch und somit vergleichsweise stabiler sein als das neutrale System. In Einklang damit steht sein Auftreten im Massenspektrometer. Auf einen analogen Verlauf der Thermolyse von 56 darf jedoch, wie dieses Beispiel zeigt, nicht ohne weiteres geschlossen werden.

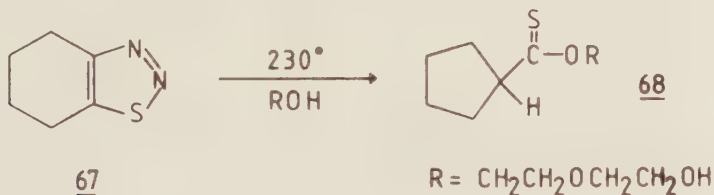
Erwähnt sei schließlich, daß es bisher nicht gelungen ist, ein Thiiren direkt zu beobachten. Dagegen wurde kürzlich erstmalig die Herstellung und spektroskopische Untersuchung eines Thiirenium-Ions beschrieben ⁸².

Modena et al. fanden, daß die Trialkylthiirenium-Ionen 66 bei -80°C in flüssigem Schwefeldioxid stabil sind.



1.4.5 Blitzthermolyse von Cyclohexeno-1.2.3-thiadiazol (67)

Meier und Bühl ³³ erhielten bei der Thermolyse von 67 in Diglykol bei 230°C in hoher Ausbeute den Thionester 68. Als Zwischenstufe ist dabei das Tetramethylen-thioketen anzunehmen, das nach Stickstoffabspaltung durch eine Wolff-Umlagerung unter Ringverengung entsteht.



Bei ausreichender Stabilität sollte das Tetramethylen-thioketen unter den speziellen Bedingungen der Blitzthermolyse in monomerer Form zu erhalten sein.

Bei einer Temperatur von 525°C lieferte die Pyrolyse einen blauvioletten Kühlfingerbelag, der sich jedoch zum Teil schon bei -196°C wieder veränderte (Entfärbung). Nach dem Abtauen war die Pyrolysatlösung (Methylenchlorid) nur noch schwach blau, nach weiteren 20 Minuten der Aufbewahrung im Trockeneis vollkommen farblos. Dabei schied sich polymeres Thioketen als ein farbloser flockiger Niederschlag ab.

Die Aufnahme eines Rapid-UV- bzw. Tieftemperatur-IR-Spektrums war nicht möglich.

Bei dem blauvioletten Pyrolysat handelt es sich augenscheinlich um das sehr instabile Tetramethylen-thioketen (69). Die beobachtete Farbe stimmt mit der schon bekannter Dialkylthioketene überein ^{47, 49}.

Fängt man das Thioketen auf dem Kühlfinger mit Dimethylamin ab, so entsteht ohne Nebenproduktbildung das Thioamid 70, eine blaßgelbe Flüssigkeit. Die Identifizierung von 70 geschah mit Hilfe der analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 6).

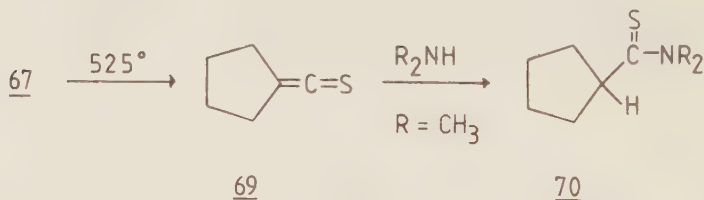


Tabelle 6 Physikalische Daten von 70

Sdp. ⁺ °C/Torr	IR (Film) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	Massenspektrum m/e
55/10 ⁻³	2980	3.51 (3H;s)	Ber. 157
	1520	3.38 (3H;s)	Gef. 157 (77%)
	1395	3.20 (1H;m)	116 (100%)
	1280	1.80 (8H;m)	
	1115		

⁺Kugelrohrdestillation

1.5 Photolyse der Thiadiazole 44a, 44b, 48a und b und 54

Die Photolyse von 1.2.3-Thiadiazolen in Lösung wurde bereits gründlich untersucht ³⁵⁻³⁷. Es entstehen heterocyclische Verbindungen, die zum Teil als Folgeprodukte intermediär auftretender Thioketene interpretiert werden. Nur im Fall der Matrixphotolyse des unsubstituierten Thiadiazols gelang der

direkte spektroskopische Nachweis des entstandenen Thioke-
tens ^{66, 67}.

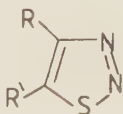
Hurd und Mori ¹²⁸ beobachteten, daß sich verschiedene 1.2.3-
Thiadiazole in kristallinem Zustand unter Lichteinwirkung
verfärben, ohne dafür eine Erklärung zu geben. Trockenes
Diphenylthiadiazol (44a) wird beispielsweise im Tageslicht
blau. Nach den bisherigen eigenen Ergebnissen lag nun die
Vermutung nahe, daß diese blaue Farbe von monomerem Diphenyl-
thioketen herrührt, das, eingebettet in die Kristallober-
fläche, keine Möglichkeit zu weiteren Reaktionen (z.B. Dime-
risierung) hat.

Versucht man eine Probe des Thiadiazols 44a, das mehrere Tage
dem Sonnenlicht ausgesetzt war, bei Raumtemperatur in Methy-
lenchlorid zu lösen, tritt momentane Entfärbung ein. Verwen-
det man jedoch auf -80°C vorgekühltes Methylenchlorid als
Lösungsmittel, erhält man schwach bläuliche, über einen ge-
wissen Zeitraum stabile Lösungen.

Das UV-Spektrum einer solchen Lösung zeigt deutlich die für
das Diphenylthioketen charakteristische Absorptionsbande
($\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$). Das gleiche Ergebnis liefert ein Reflexions-
spektrum des in Substanz belichteten Thiadiazols. Damit ist
monomeres Diphenylthioketen als Belichtungsprodukt nachge-
wiesen.

Im Fall der substituierten Diphenylthiadiazole 48a und b ge-
lang der Nachweis der entsprechenden Thioketene ($\lambda_{\max} = 627$
bzw. 647 nm) nicht. Getrocknetes und fein zerriebenes 48a
färbt sich im Sonnenlicht altrosa, 48b schwach gelbgrün.
Der Grund hierfür dürfte in der wegen des unterschiedlichen
Raumbedarfs ungünstigeren Anordnung im Kristallgitter zu
suchen sein.

Die Thiadiazole 44b und 54 verfärben sich selbst nach mehr-
tägiger Belichtung nur unwesentlich und in uncharakteristi-
scher Weise.



44a: R = R' = Ph

44b: R = Ph, R' = H

48a: R = R' = p-Cl-C₆H₄

48b: R = R' = p-MeO-C₆H₄

54 : R = Ph, R' = EtS

1.6 Physikalische Eigenschaften der hergestellten Thioketene

1.6.1 Infrarot-Spektren

Die bekannten und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Thioketene sind charakterisiert durch eine starke Absorptionsbande im Bereich von $1720 - 1790 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 7).

In Analogie zu anderen Heterokumulenen ist sie der antisymmetrischen Streckschwingung des kumulierten Doppelbindungssystems zuzuordnen⁸³.

Damit absorbieren die Thioketene um etwa 400 Wellenzahlen bei tieferen Frequenzen als die vergleichbaren Ketene.

Wie allgemein bei Heterokumulenen⁸³ findet man auch bei den bisher bekannten Thioketenen keinen signifikanten Substituenteneinfluß auf die Lage der Absorptionsbande.

Tabelle 7 IR-Valenzschwingungsfrequenzen der Thioketene $R^1 R^2 C=C=S$

R^1	R^2	$\nu_{C=C=S}$	Lit.
H	H	1755 a)	46
CH_3	CH_3	1789, 1743 b)	57
tert.Bu	tert.Bu	1745 a)	47
CF_3	CF_3	1783 a)	48
H	Ph	1745 b)	
Ph	Ph	1725 c)	
p-Cl- C_6H_4	p-Cl- C_6H_4	1725 a,c)	
p-MeO- C_6H_4	p-MeO- C_6H_4	1725 c)	
2.2'-Biphenylylen		1740 a,c)	

a) in Substanz b) in Fluortrichlormethan

c) in Methylenchlorid

1.6.2 Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der hergestellten Thioketene weisen jeweils eine längstwellige Absorption niedriger Intensität im Bereich von 590 - 650 nm auf, die im allgemeinen auch für die Farbe des betreffenden Thioketens verantwortlich ist.

Das instabile Tetramethylen- und das Phenylethylmercaptothioketen erlauben nur eine qualitative Farbangabe.

Zum Vergleich sind in Tabelle 8 die Daten bekannter Thioketene mit aufgeführt.

Tabelle 8 Längstwellige Absorptionsmaxima der
Thioketene $R^1R^2C=C=S$

R^1	R^2	$\lambda_{\max}$ nm, (ϵ)	Lit.
CF_3	CF_3	503 ^{a)} (8.5)	48
tert.Bu	tert.Bu	570 ^{b)} (7.8)	49
H	Ph	596 ^{c)}	
Ph	Ph	624 ^{c)} (310)	
p-Cl-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	627 ^{c)} (200)	
p-MeO-C ₆ H ₄	p-MeO-C ₆ H ₄	647 ^{c)}	
2,2'-Biphenylylen		620 ^{c)}	
Tetramethylen-		violett	
Ph	EtS	blaugrün	

a) in Isooktan

b) in Cyclohexan

c) in Methylenchlorid

Die Angabe der Bandenlage für das 2.2'-Biphenylylen-thio-
keten ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da es
sich hierbei um eine Schulter mit extrem niedriger Intensi-
tät handelt.

Erwartungsgemäß werden die längstwelligen Absorptionsmaxima
in Anwesenheit konjugationsfähiger Substituenten bathochrom
verschoben. Ein ähnlicher Effekt wird bei Thioketonen be-
obachtet ⁸⁴.

Die nach dem CNDO/2-Verfahren ⁸⁵ berechneten längstwelligen
Übergänge und ihre Intensitäten (berechnete Oszillatoren-
stärke f) für das Diphenylthioketen (40), das 2.2'-Biphenyl-
ylen (43) und den Grundkörper 10 sind in Tabelle 9 aufge-
führt.

Wie auch schon in anderen Fällen ⁸⁶ gefunden wurde, ergibt
die Berücksichtigung der d-Orbitale am Schwefelatom die
beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. (Für
das unsubstituierte Thioketen sind in der Literatur keine
UV-Daten angegeben).

Tabelle 9 CNDO/2-Berechnung ⁺ der längstwelligen
Banden von 10, 40 und 43

Verb.	λ_{max} (nm)			
	ohne d	(f)	mit d	(f)
<u>10</u>	552	(0.02590)	581	(0.00000)
<u>40</u>	563	(0.00020)	593	(0.00015)
<u>43</u>	568	(0.00009)	602	(0.00000)

⁺mit Standardgeometrie

Wie aus den Rechnungen ⁸⁵ deutlich wird, entspricht die längst-
wellige Absorption einem Übergang eines Elektrons aus dem

höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Thioketens.

Dieser Übergang erfolgt von einem π -Elektronensystem (Allyl-anion-Typ) in das zweite orthogonal-ständige π -Elektronensystem (C=S-Doppelbindung) und ist entsprechend detaillierten Studien am Ketenmodell ⁸⁷ am besten als $n_S - \pi_{C=S}^*$ -Anregung zu klassifizieren. Er ist grundsätzlich "überlappungsverboten" ⁸⁸.

Abbildung 1 veranschaulicht die Verhältnisse in Thioketenen anhand eines einfachen MO-Bildes:

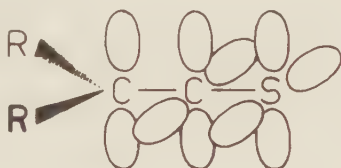


Abbildung 1

1.6.3 ¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-chemischen Verschiebungen werden im wesentlichen durch die paramagnetische Abschirmung beeinflusst ⁸⁹. Dieser paramagnetische Term wird seinerseits bestimmt durch die Ladungsdichte, die Bindungsordnungen und die mittlere Anregungsenergie aller besetzten Orbitale am betrachteten Atom ^{89, 95}.

Aus den ¹³C-NMR-Spektren lassen sich somit über die chemischen Verschiebungen qualitative Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse sowie die Elektronendichteverteilung eines Moleküls im Grundzustand ziehen ^{90, 91}. Während oft mesomere Grenzformeln eine wertvolle Hilfe bei der Zuordnung von ¹³C-chemischen

Verschiebungen darstellen, gestatten umgekehrt die beobachteten Verschiebungen Aussagen über den Beitrag bestimmter Resonanzstrukturen zum tatsächlichen Bindungszustand eines Moleküls 92, 93.

Tabelle 10 ^{13}C -chemische Verschiebungen von 40, 49a und Diphenylketen 93 (in ppm; i-TMS; aufgenommen in CDCl_3)

Verb.	$\text{C}_{\text{term.}}$	$\text{C}_{\text{zentr.}}$
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	47.0	201.3
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \quad \underline{40}$	92.3	271.2
$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \quad \underline{49a}$	91.2	267.1

Beim Übergang vom Diphenylketen zu den Thioketenen 40 und 49a zeigt sich eine beachtliche Tieffeldverschiebung sowohl der Signale der zentralen ($\Delta\delta \sim 70$ ppm) wie auch der der terminalen Kohlenstoffatome ($\Delta\delta \sim 45$ ppm) (Tabelle 10).

Die Resonanzsignale der zentralen Kohlenstoffatome von 40 und 49a fallen damit in einen für carbokationischen Kohlenstoff typischen Bereich 91, 92.

Weiterhin liegen die chemischen Verschiebungen der terminalen Kohlenstoffatome der Thioketene näher bei Werten, wie sie gewöhnlich für 1,1-disubstituierte Alkene 91 gefunden werden, als dies beim Diphenylketen der Fall ist.

Diese Befunde lassen sich rationalisieren, wenn man annimmt, daß bei Thioketenen die zwitterionische Grenzstruktur III einen erheblichen Beitrag zur Beschreibung der π -Bindungsverhältnisse leistet (Abbildung 2). Während bei den Ketenen eine der Formel I analoge Resonanzstruktur maßgeblich zur Grundzustandsbeschreibung herangezogen werden muß ^{93, 94}, hat sie im Falle der Thioketene offenbar nur mehr wenig Gewicht.

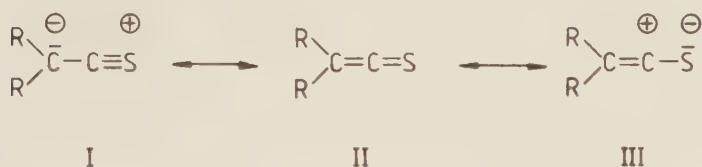


Abbildung 2

Der Schwefel zeigt hinsichtlich einer Elektronenabgabe eine geringere Neigung als der Sauerstoff, kann aber prinzipiell noch als schwacher Donor wirken ⁹⁶. Die wenn auch vergleichsweise geringe Donorwirkung des Thioketenylrestes läßt sich anhand der ¹³C-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Phenylkerne in 40, bezogen auf Benzol als Standard, ablesen. Der Ladungstransfer in die Phenylreste wird durch die Hochfeldverschiebung (Abschirmung) der ortho- bzw. para-Kohlenstoffatome bestätigt. Er ist jedoch für das Diphenylthioketen deutlich kleiner als für das Diphenylketen (Tabelle 11). Dies belegt ebenfalls die geringere Bedeutung der Resonanzstruktur I für die Beschreibung des Thioketengrundzustandes.

Tabelle 11 ^{13}C -chemische Verschiebungen der Phenylkohlenstoffatome in 40 und Diphenylketen ⁹³ (δ (ppm), bezogen auf TMS als interner Standard)

Vers.	C^{R}	C^{O}	C^{m}	C^{L}
Benzol	128.5			
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ (<u>40</u>)	129.6	128.2	128.9.	127.1
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	130.8	127.5	129.0	126.0

Für das Thioketen 49a beträgt die Hochfeldverschiebung der Phenylkohlenstoffatome C^{O} bzw. C^{P} relativ zu Chlorbenzol 1.5 bzw. 2.2 ppm.

1.7 CNDO/2-Berechnung

Die nach dem CNDO/2-Verfahren unter Benützung von Standardgeometrien errechneten Gesamtbindungsindices und Gesamtladungsdichten für das unsubstituierte Thioketen, das Diphenylthioketen und deren Sauerstoffanaloge sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Aufgrund der Gesamtbindungsindices (BI) muß für die Ketene eine schwächere CC-Bindung angenommen werden als für die Thioketene.

Phenylsubstitution bewirkt in beiden Fällen eine Erniedrigung dieser Bindungsindices.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der CX-Bindung. Die Thiocarbonylbindung sollte der Rechnung nach den vergleichsweise niedrigeren Bindungsindex besitzen. Diese Befunde stehen in Einklang mit der aus den ^{13}C -NMR-Daten abgeleiteten Resonanzbeschreibung des Thioketengrundzustandes.

Weiterhin wird für die Thioketene eine niedrigere Gesamtelektronendichte am terminalen sp^2 -C-Atom berechnet als für die entsprechenden Ketene. In Übereinstimmung damit steht die beobachtete Tieffeldverschiebung des betreffenden Resonanzsignals im ^{13}C -NMR-Spektrum von Diphenylthioketen.

Entgegen der gefundenen drastischen Tieffeldverschiebung des ^{13}C -Signals des zentralen sp -C-Atoms im Diphenylthioketen liefert die Rechnung für dieses C-Atom jedoch eine höhere Elektronendichte als im Fall des Diphenylketens.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz ist möglicherweise in der Verminderung der niedrigsten Elektronenanregungsenergie beim Übergang vom Keten zum Thioketen zu suchen, die im betrachteten Fall neben der Ladungsdichte besonders ins Gewicht fallen dürfte.

Der Beitrag der paramagnetischen Abschirmung zur ^{13}C -chemischen Verschiebung ist der Elektronenanregungsenergie umgekehrt proportional 84, 92, 95. Damit kann die beobachtete Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale von Thiocarbonylkohlenstoffatomen relativ zu den entsprechenden Carbonylkohlenstoffatomen mit der allgemein geringeren Elektronenanregungsenergie der Thioderivate erklärt werden. Dies trifft auch vor allem für das zentrale C-Atom im Thioketen zu.

Die Einflüsse der Elektronendichte und der Elektronenanregungsenergie am betrachteten C-Atom auf die Lage des Resonanzsignales sind somit gegenläufig.

1.8 Stabilitätsvergleich der hergestellten Thioketene

Um die kinetischen Stabilitäten der Thioketene 40 und 49a abschätzen zu können, wurden die Halbwertszeiten der Dimerisierung bestimmt. Verfolgt man das Verschwinden der längstwelligsten Absorptionsbande UV-spektroskopisch, so ergibt sich für 0,1 molare Methylenchloridlösungen von 40 und 49a ein Verhältnis der Halbwertszeiten von 2:3 (für $T=40^{\circ}\text{C}$). Die Reaktionen erfüllten bis zu einem Umsatz von über 85% das Geschwindigkeitsgesetz der 2. Ordnung.

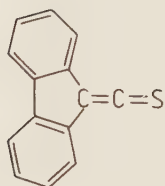
Die gegenüber 40 vergleichsweise größere Stabilität von 49a folgt auch aus der Tatsache, daß es gelang, von 49a in festem Zustand ein IR-Spektrum aufzunehmen.

Ebenfalls eine beachtliche Stabilität läßt sich für das 2,2'-Biphenylylen-thioketen (43) abschätzen. Durch die erzwungene koplanare Einstellung sollte eine optimale Wechselwirkung zwischen den beiden Phenylresten und dem Heterokumulengerüst möglich sein. Auch in diesem Fall konnte ein Festkörper-IR-Spektrum aufgenommen werden. Die erschwerte Zugänglichkeit von 43 (siehe Kap. 1.3.4) machte jedoch eine Halbwertszeitbestimmung unmöglich.

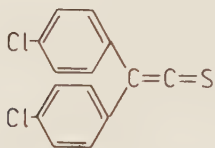
Für die Thioketene 49, 52, 61 sowie für das Tetramethylen-thioketen konnten aufgrund ihrer Unbeständigkeit keine Halbwertszeiten gemessen werden. Zu einem großen Teil reagierten sie schon beim Abtauvorgang weiter.

Betrachtet man die kinetischen Stabilitäten der aryl-substituierten Thioketene, so läßt sich in erster Näherung eine Stabilitätssteigerung durch Acceptorsubstituenten und eine Erniedrigung durch Donorsubstituenten feststellen. Die größere Stabilität von 49a gegenüber 40 geht parallel mit dem aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbaren größeren Ladungstransfer in Richtung Substituenten im Di-(p-chlorphenyl)-thioketen.

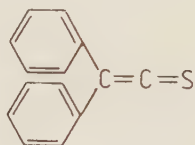
Aufgrund der gemachten Beobachtungen läßt sich folgende Stabilitätsreihe aufstellen:



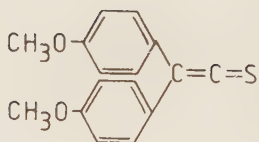
43



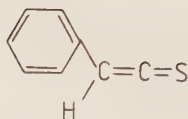
49a



40



49b



52



2. Reaktionen der Thioketene

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden fast ausnahmslos mit Diphenylthioketen durchgeführt. Einerseits ist es am bequemsten in größeren Mengen (1-2g in 4-5 Stunden) zugänglich, andererseits läßt es sich wegen seiner geringeren Neigung zur Homopolymerisation bei tieferen Temperaturen gut handhaben.

Für jeden Ansatz mußte das Diphenylthioketen neu durch Blitzthermolyse des 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiadiazols hergestellt werden. Als Lösungsmittel wurde meist abs. Methylenchlorid oder abs. Diethylether einkondensiert.

Die Umsetzungen erfolgten, wenn das Reagens nicht schon während der Pyrolyse mit auf den Kühlfinger aufgedampft werden konnte, in der Regel durch Zutropfen der gut gekühlten Thioketenlösung zur ebenfalls gekühlten Lösung des Reaktionspartners.

In anderen Fällen wurde die vom Kühlfinger abtauende Thioketenlösung direkt in einem auf -196°C vorgekühlten Kolben aufgefangen, der die Umsetzungspartner bereits enthielt. Nach Erwärmen auf -80° bis -30°C wurde der Ansatz dann bis zum Verschwinden der blauen Thioketenfarbe sich selbst überlassen.

2.1 Cycloadditionsreaktionen

2.1.1. Allgemeines

Über das Reaktionsverhalten monomerer Thioketene, speziell gegenüber Cycloadditionspartnern, ist bisher wenig bekannt. Eine Ausnahme stellt das Bis-(trifluormethyl)-thioketen dar, dessen Reaktionen von Raasch⁴⁸ ausführlich untersucht wurden. Daneben sind die Umsetzungen sterisch gehinderter Dialkylthioketene mit Azomethinen⁹⁷ zu erwähnen, auf die an anderer Stelle näher eingegangen wird.

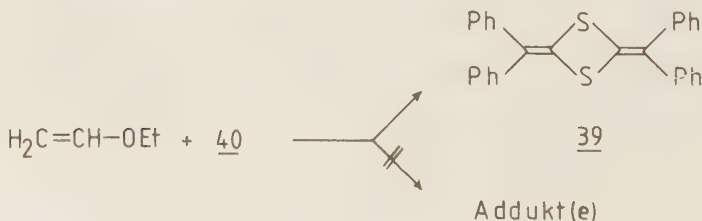
Darüberhinaus gibt es in der Literatur einige wenige Beispiele für Cycloadditions- bzw. Cyclisierungsreaktionen von "in situ" hergestellten Thioketenen. Als Thioketengeneratoren sind vor allem die 1.3-Dithietanone 23 eingesetzt worden ^{14-16, 18}. In diesem Zusammenhang ist auch die Bildung von 1.4-Dithiafulvenen bei der Photolyse ^{35, 37} oder Thermolyse ^{12, 37} von 1.2.3-Thiadiazolen zu erwähnen. Die Behandlung von 4-substituierten 1.2.3-Thiadiazolen mit Basen liefert ebenfalls 1.4-Dithiafulvene ^{31, 99}.

In allen bislang bekannten Fällen - von einer einzigen Ausnahme ⁹⁷ abgesehen - findet die Cycloaddition ausschließlich an die C=S-Bindung der Thioketene statt ^{1, 48}, während bei Ketenen bevorzugt die C=C-Bindung reagiert ⁸³.

2.1.2 Umsetzung von 40 und 52 mit Vinylethylether

Sowohl das Diphenylthioketen (40) als auch das Phenylthioketen (52) reagierten nicht mit Vinylethylether.

Eine etherische Lösung von 40 wurde bei -78°C mit überschüssigem Vinylethylether versetzt. Da bei dieser Temperatur über einen längeren Zeitraum keine Reaktion zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch bis zur Entfärbung im Kühlschrank (ca. 5°C) stehengelassen. Nach 4-5 Tagen war die blaue Farbe des Thioketens verschwunden. Gleichzeitig hatte sich eine gelbe feinkristalline Substanz abgeschieden, die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften als 2.4-Bis-(diphenylmethylen)-1.3-dithietan (39) identifiziert wurde. Das in Ether schwerlösliche Thioketendimere entstand in nahezu quantitativer Ausbeute.



Ein Cycloadditions- bzw. Thioacylierungsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden.

Im Falle des Phenylthioketens wurde der Vinylethylether während der Blitzthermolyse direkt auf den Kühlfinger aufgedampft und die anschließend isolierte Lösung bis zur Entfärbung im Trockeneis (-80°C) aufbewahrt. Auch hier bildete sich lediglich polymeres Thioketen.

Im Unterschied zu 40 und 52 reagiert das Bis-(trifluormethyl)-thioketen mit Vinylethylether in glatter Reaktion in hohen Ausbeuten zum entsprechenden Thietanderivat ⁴⁸.

2.1.3 Umsetzungen mit Enaminen

2.1.3.1 Umsetzung von 40 mit 1-Pyrrolidino-cyclopenten (71)

Das Diphenylthioketen reagiert mit dem cyclischen Enamin 71 bei -78°C rasch und in guter Ausbeute zu einem 1:1-Addukt. Daneben entsteht wenig polymeres Thioketen.

Daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um das Cycloaddukt 72 handelt, belegen die Elementaranalyse und die spektralen Daten (Tabelle 13).

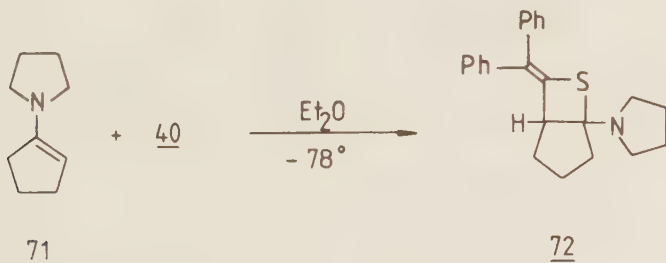
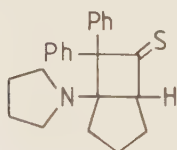


Tabelle 13 Physikalische Eigenschaften von 72

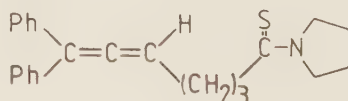
Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm) (ε)
110- 111	1600 (C=C _{exo})	7.1-7.5 (10H;m) 4.15 (1H;t) 1.5-3.4 (14H;m)	300 (16 376)

Da das Reaktionsprodukt farblos ist bzw. sein UV-Spektrum keine Absorption oberhalb 300 nm aufweist, kann die Alternativstruktur 73 mit freier Thiocarbonylgruppe ausgeschlossen werden. Alle bekannten monomeren Thioketone sind intensiv farbig ⁸⁴.

Die Möglichkeit, daß 73 als Dimeres vorliegt, scheidet nach der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls aus.



73



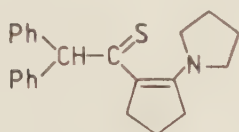
74

Gegen die Formulierung als Thioamid 74, dessen Entstehung durch Cycloreversion entgegen der Bildungsweise aus 72 denkbar wäre, spricht das Massenspektrum. Das Auftreten der Fragmentationen mit m/e = 210 (16%, Diphenylthioketen) und m/e = 137 (100%, Enamin) ist nicht mit Struktur 74 zu vereinbaren.

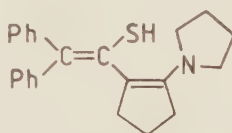
Daneben wäre für 74 eine IR-Bande im Heterokumulenbereich ⁹⁸ (1950-1930 cm⁻¹) zu erwarten.

Daß es sich bei dem Reaktionsprodukt nicht um ein Thioacylierungsprodukt (75 bzw. 76) handelt, läßt sich ebenfalls eindeutig aus den Spektren entnehmen.

Im PMR-Spektrum fehlt das Signal, das dem Benzhydryl-Proton in 75 zuzuordnen wäre (typischer Bereich 5 - 5.8 ppm). Im IR-Spektrum fehlen die charakteristischen Absorptionsbanden für die SH-Gruppe bzw. die Enamin-Doppelbindung.



75



76

Die Bildung eines 2:1-Cycloadduktes konnte nicht nachgewiesen werden.

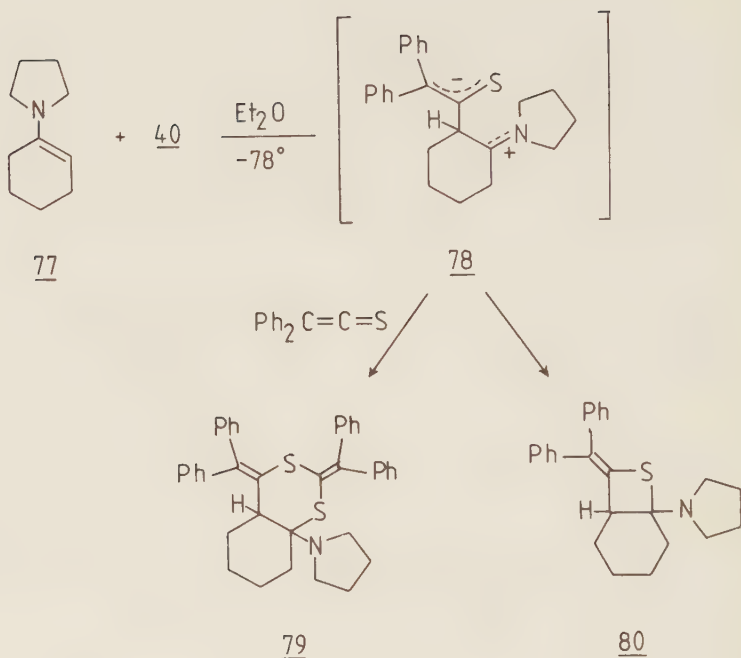
2.1.3.2 Umsetzung von 40 mit 1-Pyrrolidino-cyclohexen (77)

Bei der Umsetzung von 40 mit 1-Pyrrolidino-cyclohexen (77) in Ether bei -78°C werden 2 Produkte gebildet.

Aus der entfärbten Reaktionslösung kristallisiert bei tiefer Temperatur ein Gemisch der Cycloadditionsprodukte 79 und 80 aus.

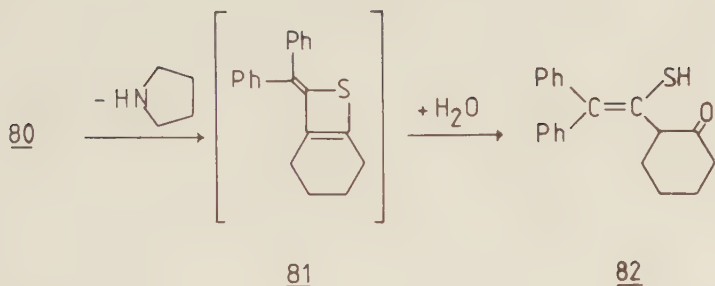
Während sich das 1:1-Cycloaddukt 80, das als Hauptprodukt gebildet wird, beim Chromatographieren an Kieselgel zersetzt, bleibt das 2:1-Cycloaddukt 79 unverändert und läßt sich so quantitativ abtrennen.

In einem Falle gelang es jedoch, aus der Mutterlauge ziemlich reines 1:1-Addukt zu isolieren.



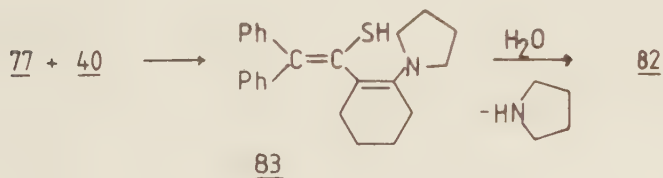
80 zeigt erwartungsgemäß sehr ähnliche physikalische Daten wie das Cycloaddukt aus der Umsetzung von **40** mit Pyrrolidino-cyclopenten (Tabelle 14).

Bei der Säulenchromatographie über Kieselgel wurde **80** zu **82** hydrolysiert. Die Reaktion läßt sich durch primäre Pyrrolidin-Abspaltung über eine 2-H-Thiet-Zwischenstufe (**81**) erklären. Von Thiet-Derivaten ist bekannt, daß sie bei Hydrolyse in der angegebenen Weise eine Ringöffnung eingehen ¹⁰⁰.



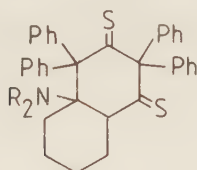
Die Strukturzuordnung für 82 erfolgt anhand der spektralen Daten (Tabelle 14). Durch H/D-Austausch mit deuterierter Tri-
fluoressigsäure wurde die Lage des PMR-Signals des Thiol-Pro-
tons identifiziert.

Das Hydrolyseprodukt 82 stellt zugleich einen weiteren Kon-
stitutionsbeweis für das Cycloaddukt 80 dar. Denkbar wäre auch
die Bildung von 82 durch Hydrolyse des Thioacylierungsproduk-
tes 83 gewesen.

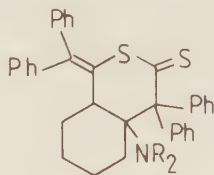


Daß es sich bei dem 1:1-Addukt jedoch nicht um 83 handelt, be-
weisen das Fehlen einer SH-Bande im IR-Spektrum sowie das be-
obachtete PMR-Signal bei $\delta = 4.11$ ppm (Triplet, $J = 7\text{Hz}$), wel-
ches sich zwanglos aus Formel 80 erklärt (Methinproton). Die
tautomere Form von 83 kann nach dem PMR-Spektrum ebenfalls
ausgeschlossen werden.

Die Struktur des 2:1-Cycloadduktes wird durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Eigenschaften belegt. 79 kristallisiert in Form farbloser Prismen. Nach dem UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 322 \text{ nm}$, $\epsilon = 16700$) scheiden die Alternativstrukturen 84 und 85 aus



84



85



In Tabelle 14 sind die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen 79, 80 und 81 zusammengefaßt.

Tabelle 14 Physiaklische Daten von 79, 80 und 81

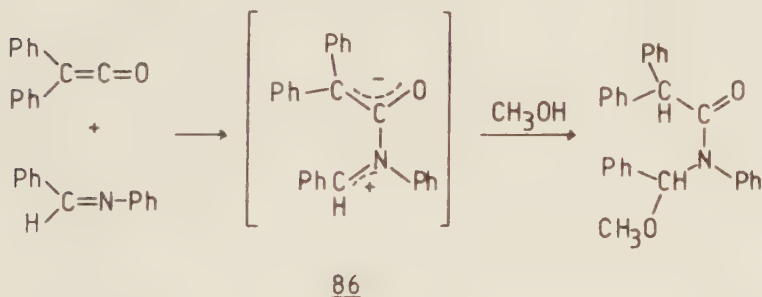
Verh.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)
<u>79</u>	102- 104	1595	7.1-7.5 (10H;m) 4.11 (1H;t) 1.5-3.3 (16H;m)
<u>80</u>	166- 167	1600	7.15 u. 7.30 (20H;d) 2.7-3.1 (5H;m) 1.4-2.1 (12H;m)
<u>81</u>	119- 121	2600 1710 1600	7.1-7.3 (10H;m) 3.61 (1H;t) 3.00 (-SH;s) 1.3-2.5 (8H;m)

2.1.3.3 Zum Reaktionsmechanismus

Wenn bei (2+2)-Cycloadditionen 2:1-Cycloaddukte isoliert werden, gilt dies im allgemeinen als "Beweis" für das Auftreten von Zwischenstufen.

Im betrachteten Fall ist der Dipol 78 als (mesomeriestabilisierte) Zwischenstufe anzunehmen. Die Bildung des Endprodukts 79 läßt sich dann im Sinne einer 1.4-dipolaren Cycloaddition ¹⁰¹ durch Addition eines weiteren Moleküls der elektrophilen Komponente (Thioketen) an den Dipol 78 erklären.

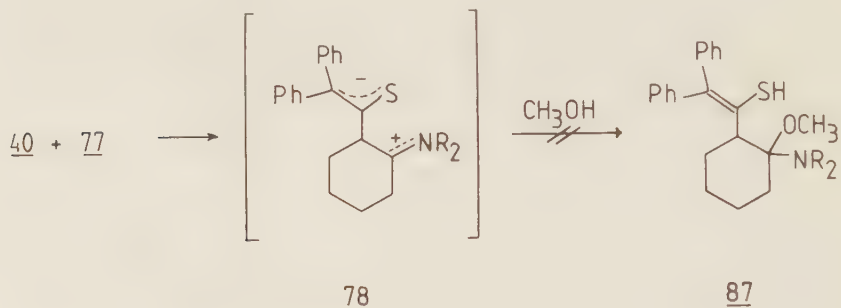
Gerade aus der Chemie der Heterokumulene sind zahlreiche derartige Beispiele bekannt ^{83, 101, 102}. In einigen Fällen gelang es, das intermediäre Auftreten von 1.4-Dipolen durch Abfangreaktionen nachzuweisen. Kagan und Luche ¹⁰³ konnten zum Beispiel den bei der Cycloaddition von Diphenylketen an Benzalanilin auftretenden Dipol 86 mit Methanol abfangen:



Der Versuch, den vermuteten 1.4-Dipol 78 mit Methanol abzufangen, verlief negativ.

Die Reaktionspartner wurden bei sehr tiefer Temperatur in Gegenwart von überschüssigem Methanol vereinigt, anschließend auf -78°C erwärmt und bis zur Entfärbung der Reaktionslösung stehengelassen. Bei dieser Temperatur reagiert 40 nur äußerst langsam mit Methanol.

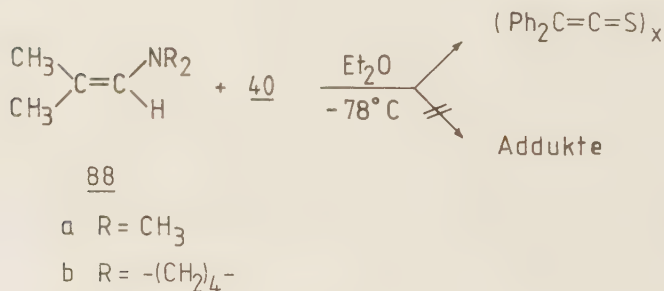
Als Reaktionsprodukte wurden neben wenig polymerem Thioketen lediglich 79 und 80 im Verhältnis von 2:1 gefunden. Sowohl das auskristallisierte Substanzgemisch wie die Mutterlaugen enthielten kein Abfangprodukt des Dipols 78 (87 bzw. Tautomeres).



2.1.2.4 Umsetzung von 40 mit den Enaminen 88a und b

Mit den acyclischen β,β' -disubstituierten Enaminen 88a bzw. b und Diphenylthioketen konnte unter den beschriebenen Bedingungen keine Umsetzung erzielt werden.

In beiden Fällen entstand in praktisch quantitativer Ausbeute oligomeres Diphenylthioketen als gelbe amorphe Substanz.

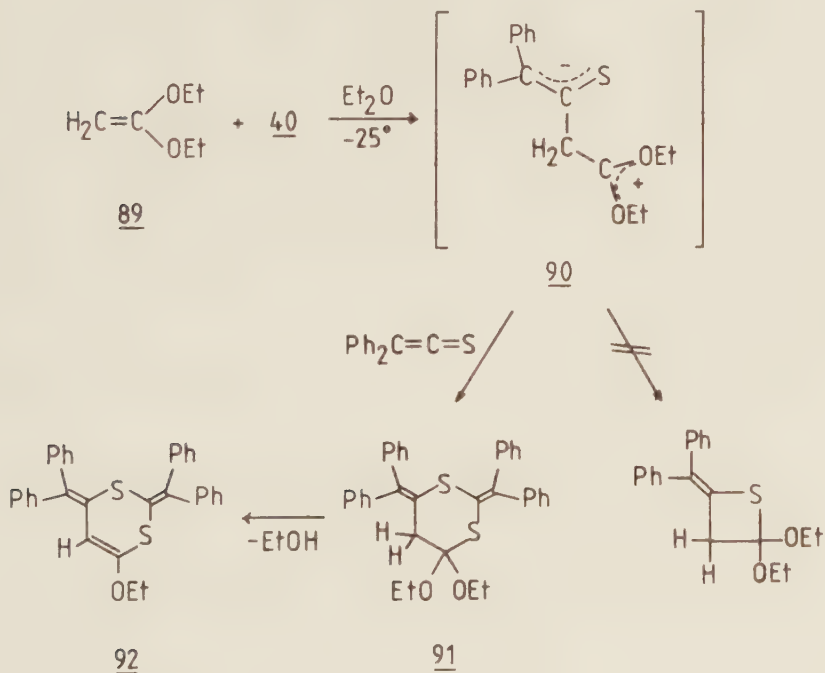


2.1.4 Umsetzung von 40 mit Ketenacetal-Derivaten

2.1.4.1 Umsetzung mit 1,1-Diethoxyethylen (89)

Die Umsetzung des Diphenylthioketen mit dem Ketenacetal 89 in abs. Ether bei -25°C liefert in 75% Ausbeute das 2:1-Cycloaddukt 91.

Der Reaktionsablauf läßt sich am einfachsten mit einer dipolaren Zwischenstufe (90) erklären.



91 spaltet leicht beim Erhitzen oder Chromatographieren an Kieselgel Ethanol ab und geht in die ebenfalls farblos kristallisierende Verbindung 92 über. Aus diesem Grunde gelang es nicht das primäre 2:1-Cycloaddukt in analysenreiner Form zu erhalten.

Die Struktur 92 folgt aus der Elementaranalyse sowie den physikalischen Daten (Tabelle 15)

Tabelle 15 Physikalische Daten von 91 und 92

Verb.	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) (ppm)	IR (KBr) cm ⁻¹	Massenspektrum m/e
<u>91</u>	Zers.	7.2-7.3 (20H;m) 3.41 (4H;q) 3.31 (2H;s) 1.10 (6H;t) J = 7 Hz	1600 1170 1125 1060	Ber. 536 Gef. 536 (2.5%) 210 (100%)
<u>92</u>	169- 170	7.1-7.3 (20H;m) 6.11 (1H;s) 3.81 (2H;q) 1.21 (3H;t) J = 7 Hz	1610 1600 1165 1140	Ber. 490 Gef. 490 (20%) 210 (100%)

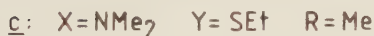
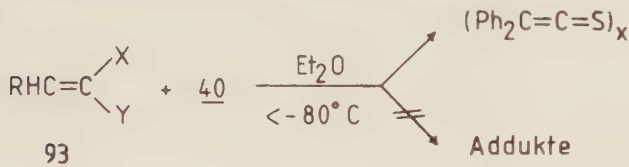
Alternativstrukturen für 92 (bzw. 91) mit freien Thiocarbonylgruppen lassen sich wiederum durch das UV-Spektrum ausschließen ($\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 322 \text{ nm}$, $\epsilon = 22000$).

Ein Thioacylierungsprodukt sowie ein 1:1 Cycloaddukt wurden bei der relativ langsam ablaufenden Reaktion (Entfärbung nach ca. 3-4 Tagen bei -25°C) nicht gefunden.

Erwähnt sei, daß das Bis-(trifluormethyl)-thioketen mit 89 ausschließlich zu einem 1:1-Cycloaddukt reagiert ⁴⁸.

2.1.4.2 Umsetzungen mit 93a, b und c

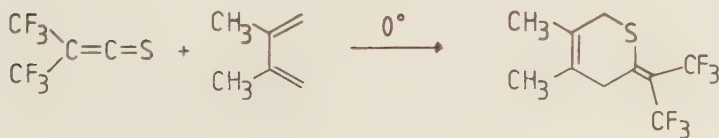
Mit den Ketenacetal-Derivaten 93a-c waren keine Diphenylthio-
keten-Addukte erhältlich. In allen Fällen trat bei -110° bis
 -80°C sehr rasche Entfärbung der Reaktionslösungen ein. Gleich-
zeitig war das Ausfallen eines nicht näher untersuchten Thio-
keten-Oligomergemisches zu beobachten.



Der Grund für die rasche Polymerisation von 40 ist in der
relativ hohen Basizität der Reaktionspartner 93a-c zu suchen.

2.1.5 Umsetzung mit konjugierten Dienen

Über die Reaktion von Thioketenen mit konjugierten Dienen ist
nur sehr wenig bekannt. Bislang einziges Beispiel: Die Diels-
Alder-Reaktion des Bis-(trifluormethyl)-thioketens mit 2,3-
Dimethylbutadien ⁴⁸.



Da bei den Umsetzungen mit Diphenylthioketen ein Erhitzen des Reaktionsgemisches prinzipiell nicht möglich ist, kommen für die (4+2)-Cycloaddition nur Diene in Frage, die in der cisoiden Form vorliegen.

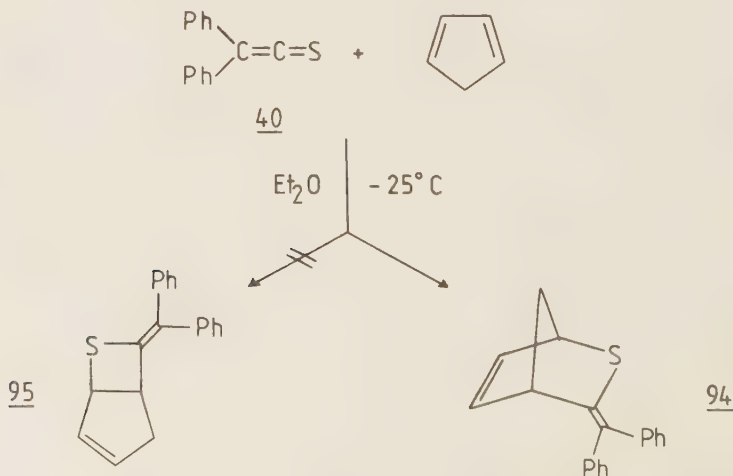
2.1.5.1 Umsetzung von 40 mit 2.3-Dimethylbutadien

Mit 2.3-Dimethylbutadien reagiert Diphenylthioketen auch bei Temperaturen um 0°C nicht. Statt dessen tritt eine langsame, unkatalysierte Dimerisierung von 40 zum 2.4-Bis-(diphenylmethylen)-1.3-dithietan ein. Das eingesetzte Butadien läßt sich unverändert zurückgewinnen.

2.1.5.2 Umsetzung von 40 mit Cyclopentadien

Monomeres Cyclopentadien vereinigt sich bei -25°C mit Diphenylthioketen zum Diels-Alder-Addukt 94, das als einziges Produkt isoliert wird.

Im Gegensatz zu Ketenen, die ausnahmslos im Sinne einer (2+2)-Cycloaddition über die C=C-Bindung reagieren¹⁰⁴, findet hier eine (4+2)-Addition an die C=S-Bindung des Thioketens statt.



Das 2-Thia-bicyclo-(2.2.1)-hept-5-en 94 kristallisiert aus Methanol in Form farbloser Nadelbüschel. Die Ausbeute beträgt ca. 90%.

Die physikalischen Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Die Struktur 94 wird durch folgende Befunde belegt:

1. Das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$, $\epsilon = 11\,800$) steht im Einklang mit der Gruppierung $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}-\text{S}-$.
1.1-Diphenyl-2-methylthio-ethylen absorbiert bei 299 nm ($\epsilon = 13\,800$, in CH_2Cl_2). (Zum Vergleich können auch die UV-Daten der verschiedenen Diphenylthioketen-Cycloaddukte herangezogen werden).
Die Schulter bei 242 nm ist der endocyclischen Doppelbindung zuzuordnen.
2. Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen 94 und 95 sollte aus dem PMR-Spektrum möglich sein.
Das relativ symmetrische Aufspaltungsmuster der PMR-Signale des Reaktionsproduktes, speziell das der vinylischen Protonen, gibt einen ersten Hinweis auf das 1.4-Addukt 94.
Eine sichere und eindeutige Interpretation des PMR-Spektrums, vor allem bezüglich der Kopplungskonstanten, ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da es sich im betrachteten Falle um ein Spektrum höherer Ordnung ¹⁰⁵ handelt. Die chemischen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) sind in der Größenordnung der zu erwartenden Kopplungskonstanten (J). Für die vinylischen Protonen läßt sich beispielsweise das Verhältnis $J/\Delta\delta$ mit einem Wert von 0.4 abschätzen, für die Methylenprotonen findet man $J/\Delta\delta \approx 0.5$. Im allgemeinen gilt, daß zur Deutung der Feinstruktur die Regeln erster Ordnung nur bei $J/\Delta\delta < 0.1$ angewendet werden dürfen ¹⁰⁵.
Aus diesem Grunde wurden die PMR-Spektren der beiden Strukturen 94 und 95 mit Hilfe des LAME-8-Programmes ¹⁰⁶ berechnet. Unter Berücksichtigung bekannter Daten von strukturähnlichen Verbindungen ^{107 - 111} und noch erkennbarer Gesetzmäßigkeiten im experimentellen Spektrum wurden die Ausgangsparameter (Tabelle 16) für die Berechnung bestimmt.

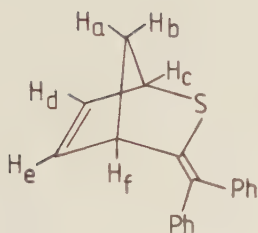
Abbildung 3 und 4 geben die für Struktur 94 bzw. 95 errechneten Spektren wieder.

Man erkennt eine gute Übereinstimmung des experimentellen Spektrums (Abbildung 5) mit dem für 94 berechneten. Auf eine weitere Optimierung der Ausgangsparameter wurde verzichtet.

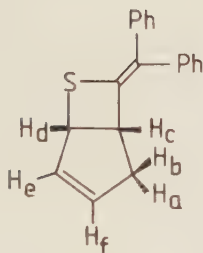
Charakteristisch für die Bicyclo-(2.2.1)-heptenstruktur ist das Aufspaltungsmuster der beiden Methylenprotonen. Die geminale Kopplungskonstante beträgt ~ 9 Hz und liegt damit im typischen Bereich, wie er für Norbornen-Derivate gefunden wird ¹⁰⁷⁻¹¹⁰.

Die Methylenprotonen koppeln im einzelnen mit den beiden benachbarten Brückenkopf-H-Atomen in unterschiedlicher Weise. Ähnlich ungleiche vicinale Kopplungskonstanten für die Brücken-H-Atome sind auch für andere Bicyclo-(2.2.1)-hepten-Derivate als charakteristisch beschrieben worden ^{109, 110}.

Betrachtet man ein Molekülmodell von 94, so erscheint dies als unverständlich, da die Diederwinkel in allen Fällen gleich groß sind. Hier sind also noch Fragen offen.



94



95

Tabelle 16 Ausgangsparameter für die Berechnung der PMR-Spektren von 94 und 95

Verb.	Chem. Verschiebungen (cps)	Kopplungskonstanten (Hz)
<u>94</u>	$H_a = 99.6$ $H_b = 115.6$ $H_c = 259.8$ $H_d = 374.6$ $H_e = 370.8$ $H_f = 234.6$	$J_{ab} = -9.0$ $J_{af} = J_{ac} = 2.0$ $J_{bf} = J_{bc} = 1.0$ $J_{cd} = 0$ $J_{fd} = J_{ce} = 0.5$ $J_{fe} = J_{cd} = 3.0$ $J_{ed} = 6.0$
<u>95</u>	$H_a = 99.6$ $H_b = 115.6$ $H_c = 234.6$ $H_d = 159.8$ $H_e = 374.6$ $H_f = 370.8$	$J_{ab} = -17$ $J_{ac} = 3.0$ $J_{af} = J_{bf} = 3.0$ $J_{ae} = J_{be} = 0.5$ $J_{bc} = 8.5$ $J_{dc} = 7.5$ $J_{de} = 3.0$ $J_{df} = 0.5$ $J_{ef} = 6.0$

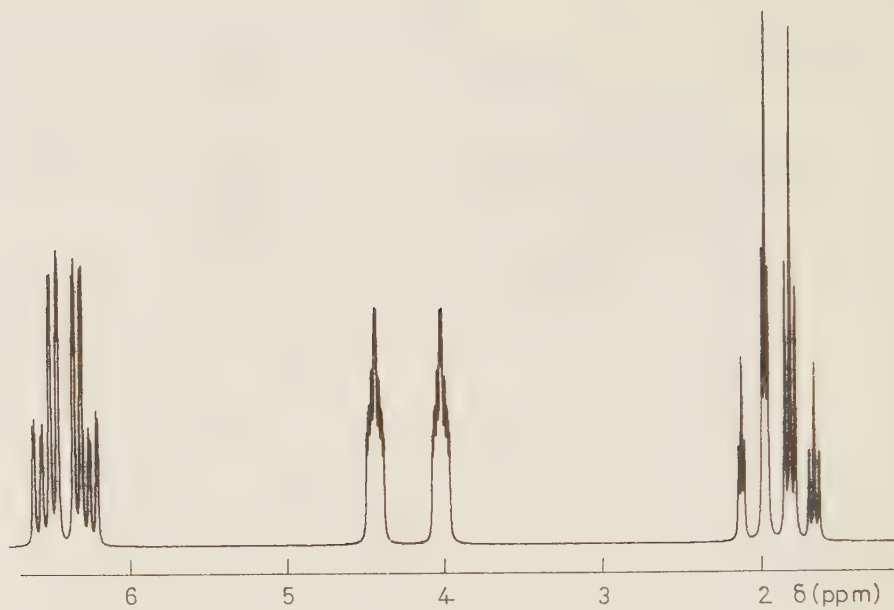


Abbildung 3 Berechnetes PMR-Spektrum für 94

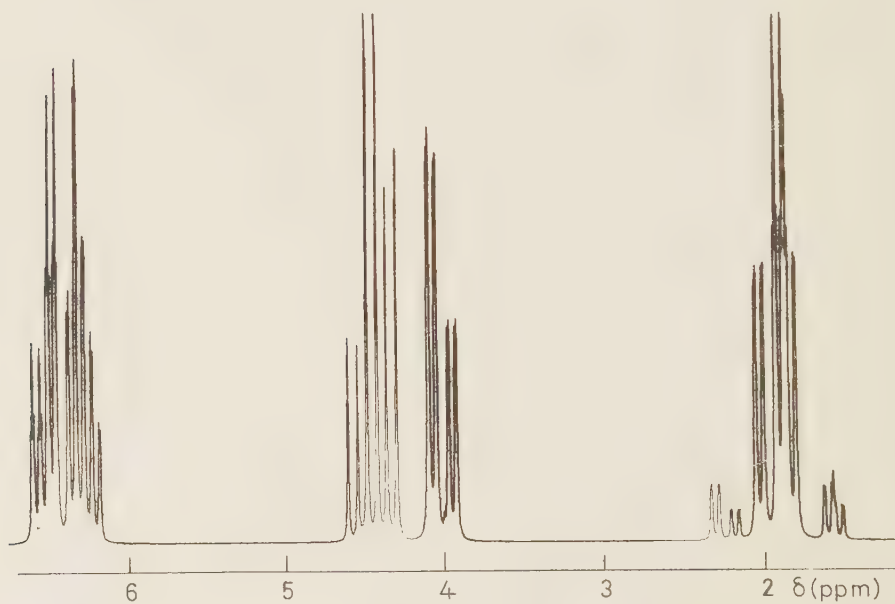


Abbildung 4 Berechnetes PMR-Spektrum für 95

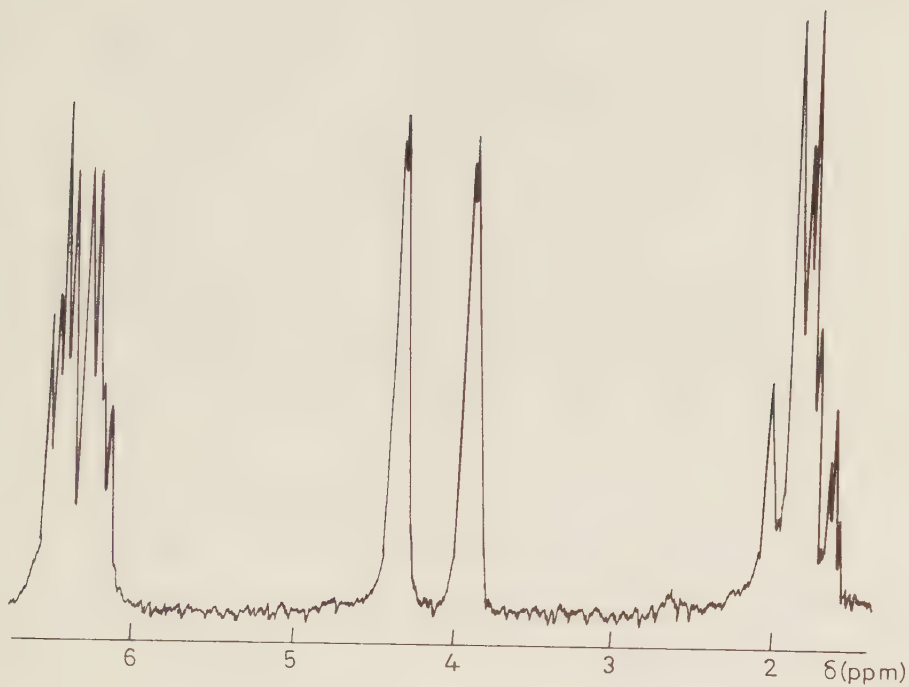


Abbildung 5 60 MHz-PMR-Spektrum von 94
 (aufgenommen in CDCl_3)

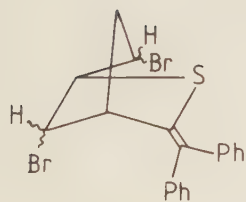
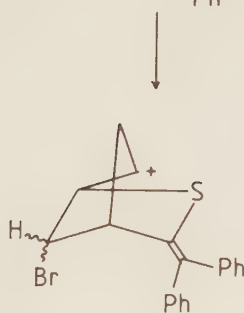
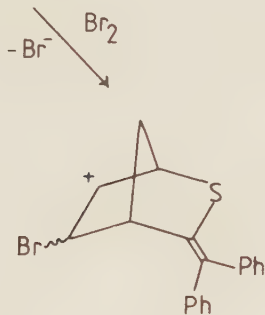
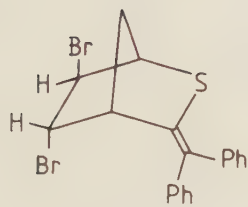
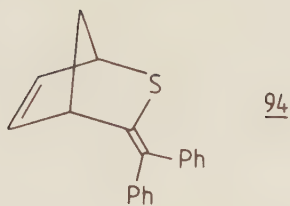
3. Versetzt man eine Lösung des Cyclopentadien-Adduktes in Chloroform mit Brom, so tritt momentane Entfärbung ein. Tropft man bis zur Sättigung Brom zu und engt die Lösung ein, so kristallisiert nach Etherzusatz ein farbloses Produkt aus (Schmp. 137-139°C).

Die Elementaranalyse beweist, daß ein Äquivalent Brom aufgenommen worden ist. Aus den spektralen Daten (Tabelle 17) ist zu entnehmen, daß die semicyclische Doppelbindung von 94 unverändert geblieben ist (IR-Spektrum: 1600 cm^{-1} ; UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 283\text{ nm}$, $\epsilon = 16\ 000$), während die endocyclische Doppelbindung vom Brom angegriffen wurde.

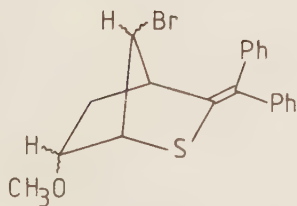
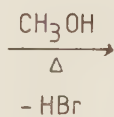
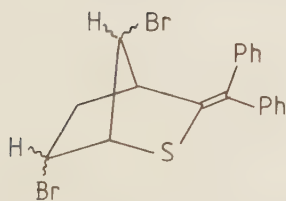
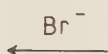
Daß jedoch keine einfache Bromaddition zu 96 stattgefunden hatte, belegt das PMR-Spektrum des Reaktionsproduktes. Das zum Multiplett aufgespaltene Resonanzsignal, das den Methylenprotonen zugeordnet werden muß, liegt bei 2.7 - 3.0 ppm. Dies schließt die Struktur 96 aus, da die Brücken-H-Atome in Norbornan-Derivaten PMR-Signale bei deutlich höherem Feld verursachen¹¹².

Die spektralen Daten lassen sich jedoch zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß bei der Bromaddition zugleich eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zu 97 (oder Isomerem) stattfand.

Die Bromaddition ist somit als zusätzlicher Strukturhinweis für 94 anzusehen.



III



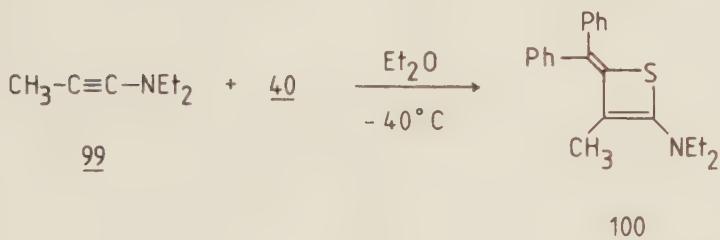
Beim Versuch 97 aus Methanol umzukristallisieren, bildete sich quantitativ ein neues, ebenfalls farbloses Produkt. Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Eigenschaften (Tabelle 17) belegen, daß ein Austausch eines Bromatoms gegen eine Methoxygruppe eingetreten ist. Sehr wahrscheinlich ist für die Bildung des neuen Produktes eine primäre HBr-Abspaltung mit anschließender säurekatalysierten Alkoholaddition an die entstandene Doppelbindung anzunehmen. Als mögliche Struktur steht 98 in Übereinstimmung mit den beobachteten physikalischen Daten.

Tabelle 17 Physikalische Daten von 94, 97 und 98

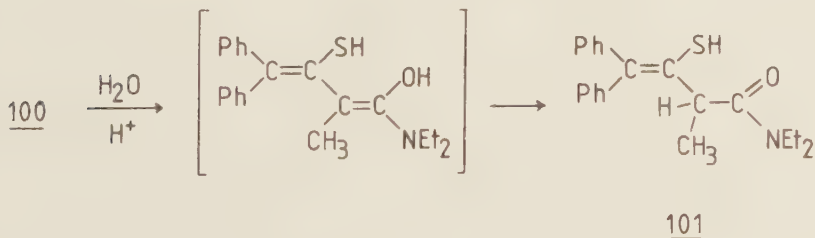
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)(ε)
<u>94</u>	116- 117	1600 1560	7.30 (10H;m) 6.41 (1H;d/d) 6.18 (1H;d/d) 4.33 (1H;m) 3.91 (1H;m) 1.93 (1H;d/m) 1.66 (1H;d/t/m)	300 (11 800) 242 (Schulter)
<u>97</u>	137- 139	1600	7.30 (10H;m) 4.63 (2H;m) 3.80 (1H;s) 3.50 (1H;m) 2.85 (2H;m)	283 (16 000)
<u>98</u>	146- 147	1610/ 1600 1100 s	7.30 (10H;m) 4.48 (1H;s) 4.13 (1H;t) 3.65 (1H;s) 3.36 (4H;s) 2.35 (2H;m)	285 (14 000)

2.1.5 Umsetzung von 40 mit 1-(N.N-Diethylamino)-propin (99)

Diphenylthioketen (40) reagiert mit dem Inamin 99 ausschließlich zum 1:1-Cycloaddukt 100, das aus Methanol in blaßgelben Säulen kristallisiert.



Die Konstitution des Cycloaddukts 100 wird bewiesen durch die Elementaranalyse, die spektroskopischen Eigenschaften (siehe Tabelle 18) und das Hydrolyseverhalten. Das Thiacyclobuten 100 liefert nach kurzem Aufkochen in einem Methanol/2n-Salzsäure-Gemisch in nahezu quantitativer Ausbeute ein einziges Hydrolyseprodukt. Nach den spektralen Daten ist ihm die Struktur 101 zuzuordnen (Tabelle 18).



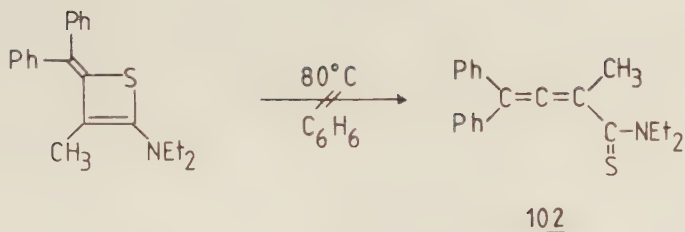
Charakteristisch für 101 sind die IR-Banden bei 2560 cm^{-1} (SH-Valenzschwingung) und 1640 cm^{-1} (C=O) sowie im PMR-Spektrum die Signale des Methin-Protons ($\delta = 4.06\text{ ppm}$,

Quadruplett, $J=7$ Hz) und der Protonen der Methylgruppe ($\delta = 1.53$ ppm, Dublett, $J=7$ Hz). Die Zuordnung des Signals des SH-Protons gelang durch H/D-Austausch mit deuterierter Trifluoressigsäure. Das Hydrolyseprodukt liegt ausschließlich in der Thiolform vor.

Tabelle 18 Spektrale Daten von 100 und 101

Verb.	IR cm^{-1}	PMR (CDCl_3) δ (ppm)	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm)(ϵ)
<u>100</u>	1605 1500 1450 1300 1225 (KBr)	7.35 (10H;s) 3.96 (2H;q) 3.47 (2H;q) 2.26 (3H;s) 1.25 (3H;t) 0.73 (3H;t)	375 (Schulter) 281 (22 100)
<u>101</u>	2560 1640 1580 1495 1470 1445 (Film)	7.30 (10H;s) 4.06 (1H;q) 3.87 (1H;s) 3.25 (4H;m) 1.53 (3H;d) 1.12 (3H;t) 0.90 (3H;t)	270

Eine thermische Ringöffnung von 100 und 102 konnte nicht beobachtet werden. Nach 4 stdg. Erhitzen einer benzolischen Lösung von 100 unter Rückfluß wurde 100 unverändert zurückgewonnen.



2.1.7 Umsetzung von 40 mit N,N-Dicyclohexylcarbodiimid

Die Reaktion von 40 mit N,N-Dicyclohexylcarbodiimid (103) liefert neben wenig polymerem Thioketen als einziges Reaktionsprodukt das 1,3-Thiazetidin 104. Es kristallisiert aus Chloroform/n-Pentan in farblosen Nadeln (physikalische Daten siehe Tabelle 19).

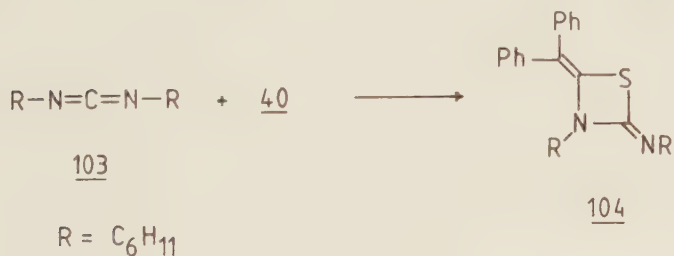


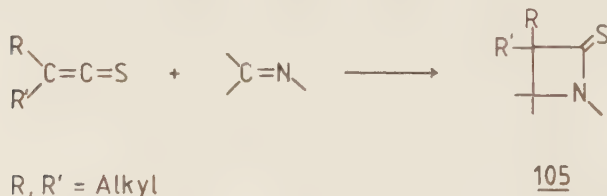
Tabelle 19 Physikalische Daten von 104

Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm) (-)
147- 148	1725 (C=N) 1635 (C=C) 1600	7.33 u. 7.24 (10H;m,s/s) 0.5 - 0.3 (22H;m)	290 (21 800)

Das Massenspektrum von 104 (Molekülmassenlinie bei $m/e = 416$) weist die Bruchstücke mit den Massenzahlen 141 (Cyclohexylisothiocyanat-Ion) auf. Zusammen mit der Elementaranalyse, dem IR- und dem UV-Spektrum ist damit die Struktur eindeutig gesichert.

2.1.8 Umsetzungen mit Azomethinen

Kürzlich berichtete Schaumann ⁹⁷ über die Cycloaddition von sterisch stark gehinderten Dialkylthioketenen an Azomethine. Unter zum Teil recht drastischen Versuchsbedingungen (Temperaturen bis 200°C, Reaktionsdauer bis zu mehreren Tagen) wurden als 1:1-Cycloaddukte die thermodynamisch sehr stabilen β -Thiolactame 105 erhalten. 2:1-Cycloaddukte entstanden dabei nicht.

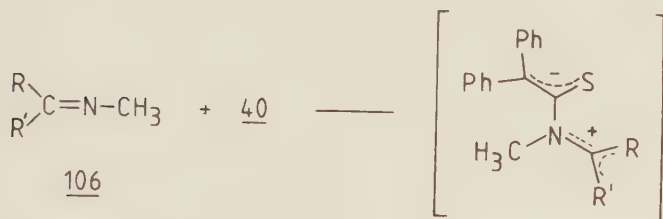


Dies sind die einzigen bislang bekannten Beispiele für Cycloadditionsreaktionen, die über die CC-Doppelbindung von Thioketenen ablaufen.

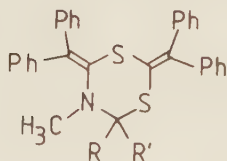
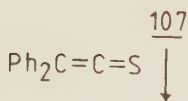
2.1.8.1 Umsetzung von 40 mit 106a und b

Die Umsetzungen des Diphenylthioketens (40) mit den Azomethinen 106a, b wurden unter den üblichen Bedingungen (in Diethylether, bei ca. -25°C) durchgeführt. In beiden Fällen konnten ausschließlich die 2:1-Cycloaddukte 108a und b in guten Ausbeuten isoliert werden.

Es zeigte sich, daß 106b überraschenderweise wesentlich langsamer reagierte als 106a. Die beiden Donorsubstituenten (SCH_3) in 106b hätten eigentlich gegenüber 106a eine Reaktivitätssteigerung erwarten lassen.



	R	R'
a	Ph	H
b	SCH_3	SCH_3



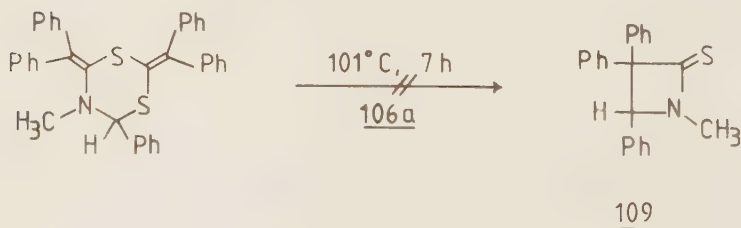
108

Die physikalischen Eigenschaften der farblosen Cycloaddukte 108a und b sind in Tabelle 20 wiedergegeben.

Tabelle 20 Physikalische Daten von 108a und b

Verb.	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm) (ε)
<u>108a</u>	204- 205	7.1-7.3 (25H;m) 6.50 (1H;s) 2.40 (3H;s)	317 (19 800)
<u>108b</u>	152- 153	7.1-7.5 (20H;m) 2.93 (3H;s) 1.92 (6H;s)	322 (18 100)

Der Versuch, eine thermische Isomerisierung von 108a zum entsprechenden β-Thiolactam 109 zu erreichen, verlief negativ. Nach 7 stdg. Erhitzen von 108a in 1.4-Dioxan unter Rückfluß, in Gegenwart eines Äquivalents des Azomethins 106a, wurde das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen.

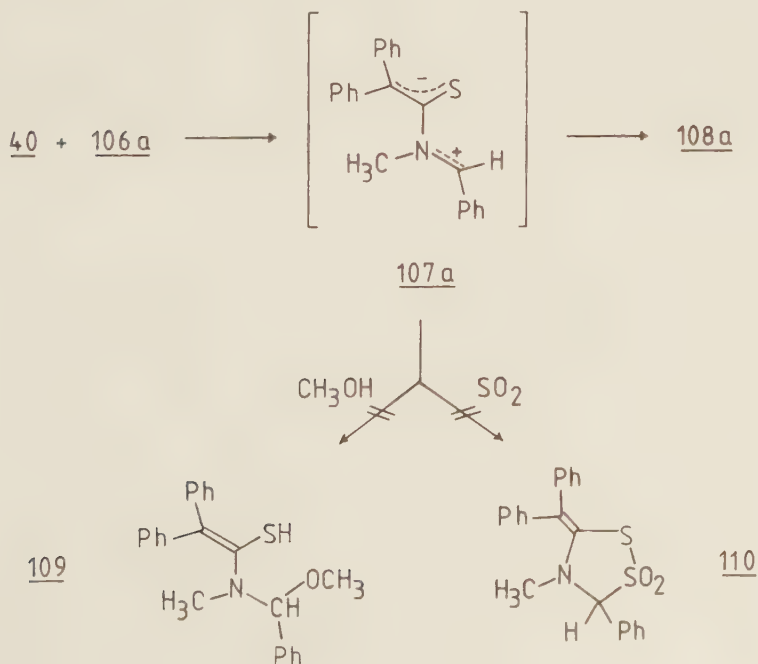


2.1.8.2 Abfangversuche

Die bei der Bildung der 2:1-Cycloaddukte 108a bzw. b als Zwischenstufen anzunehmenden 1.4-Dipole 107a, b sollten sich bei genügend großer Lebensdauer durch Zusatz von Alkohol oder Schwefeldioxid abfangen lassen. Sowohl Alkohol ^{103, 113} als auch Schwefeldioxid ¹¹⁴⁻¹¹⁶ waren schon verschiedentlich erfolgreich für derartige Abfangversuche eingesetzt worden.

Die Reaktionspartner (40 und 106a) wurden jeweils in Gegenwart eines Überschusses an Methanol bzw. Schwefeldioxid bei sehr tiefen Temperaturen vereinigt, auf ca. -60°C erwärmt und bis zum Verschwinden der blauen Thioketenfarbe stehengelassen. In beiden Versuchen konnte als definiertes Produkt lediglich 108a in guten Ausbeuten (82% bzw. 75%) isoliert werden. Daneben entstand polymeres Diphenylthioketen. Die Untersuchung der Mutterlaugen ergab keine Hinweise auf die Bildung der zu erwartenden Abfangprodukte 109 bzw. 110.

Im Falle des Abfangversuches mit Methanol konnte auch kein Diphenylthionessigsäure-methylester gefunden werden.



2.1.9 Umsetzung von 40 mit N-Benzyliden-methylamin-N-oxid (111)

Das Nitron 111 reagiert mit Diphenylthioketen in Diethylether zu einem farblosen, kristallinen 1:1-Addukt, das in 55% Ausbeute isoliert werden konnte.

Die spektroskopischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes (Tabelle 21) belegen, daß es sich hierbei nicht um das 1.4.2-Oxathiazolidin 113, das Produkt einer 1.3-dipolaren Cycloadition von 111 an 40, handeln kann. Gegen Struktur 113 sprechen vor allem das IR-Spektrum, das Massenspektrum ($m/e = 288!$) und das UV-Spektrum (Fehlen einer für die Gruppierung $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}-\text{S}$ charakteristischen Absorption im Bereich von 280-320 nm).

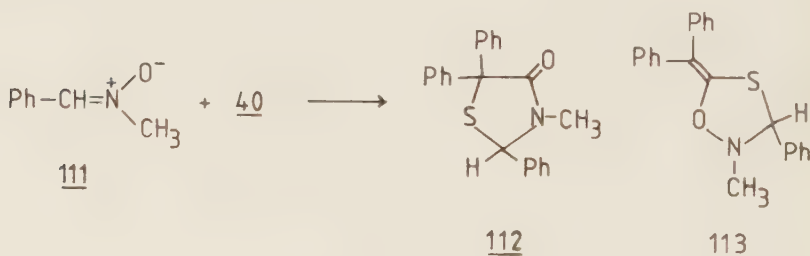


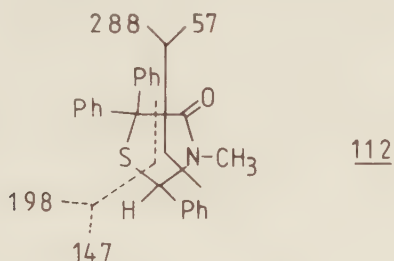
Tabelle 21 Physikalische Daten von 112

Schmp. °C	IR (KBr) cm^{-1}	PMR (CDCl_3) δ (ppm)	Massenspektrum m/e
114- 116	1680	7.1-7.7 (15H;m) 5.50 (1H;s) 2.76 (3H;s)	345 (25%), M^+ 288 (100%) 198 (39%) 165 (71%) 121 (57%)

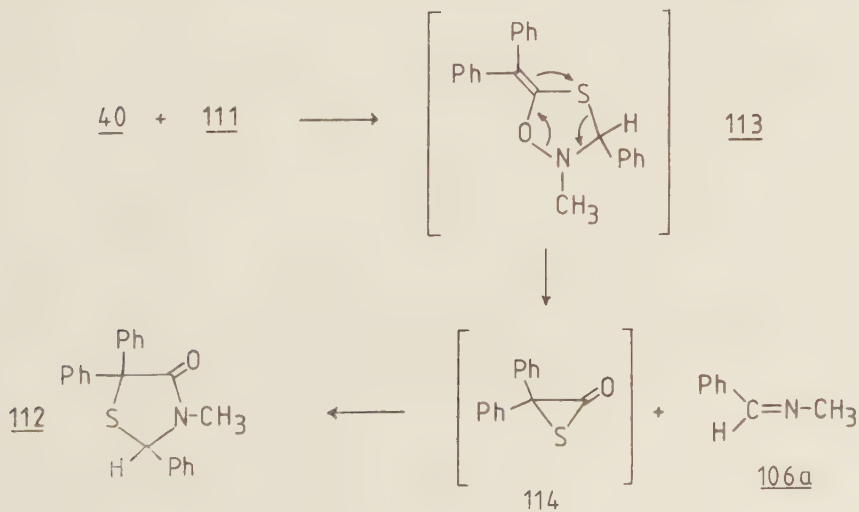
Die Elementaranalyse ergibt für das Reaktionsprodukt die Summenformel $C_{22}H_{19}NOS$. Nach den spektralen Daten muß ihm die Struktur 112 zugeordnet werden.

Die starke IR-Bande bei 1680 cm^{-1} liegt im für Carbonylschwingungen cyclischer Säureamide typischen Bereich ¹¹⁷.

Einen wichtigen Strukturhinweis für das 1,3-Thiazolidinon 112 liefert das Massenspektrum. Der bei weitem günstigste Zerfall ist die Abspaltung von Methylisocyanat aus dem Molekülion (m/e 345 (25%), m/e 288 (100%), die durch einen metastabilen Peak bei $m/e = 240.41$ gesichert wird. Weiterhin wird die Abspaltung von Thiobenzophenon ($m/e = 198$) beobachtet.



Die Bildung von 112 aus Diphenylthioketen und 111 erfordert mehrere Reaktionsschritte. Sie läßt sich nach folgendem Schema erklären:



Über das primäre Cycloaddukt 113 erfolgt zunächst Desoxygenierung des Nitrons zum Azomethin 106a. Das dabei entstehende instabile α -Thiolacton 114 reagiert dann unter Ringöffnung mit 106a zu 112.

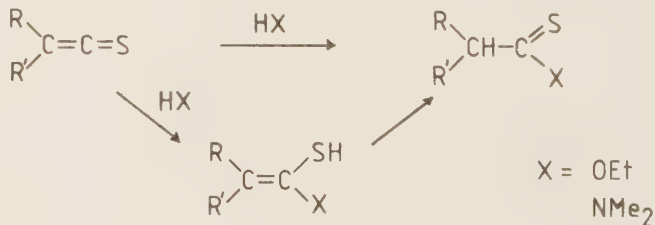
Desoxygenierungen von Nitronen sind mit sauerstoffaffinen Verbindungen wie Triphenylphosphin, Schwefeldioxid u.ä. beschrieben worden ¹¹⁸. Auch Schwefelkohlenstoff vermag Nitronen zu desoxygenieren ^{118, 119}. Ähnliche Fähigkeiten sind offensichtlich auch dem Diphenylthioketen zuzuschreiben.

Zu erwähnen ist schließlich, daß das Bis-(trifluormethyl)-thioketen mit 111 in 90% Ausbeute das entsprechende 1.4.2-Oxathiazolidin-Derivat bildet ⁴⁸. Es läßt sich isolieren, zersetzt sich jedoch bei Raumtemperatur in wenigen Tagen.

2.2 Additionsreaktionen zu acyclischen Derivaten

2.2.1 Umsetzungen mit Nucleophilen

Mit einfachen Nucleophilen (HX) bilden die Thioketene analog den Ketenen die entsprechenden Carbonsäurederivate. Die Reaktionen mit Ethanol und Dimethylamin wurden bereits im Kapitel über die Herstellung der Thioketene beschrieben.

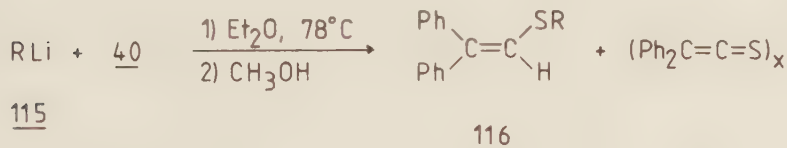


Mit tertiären Phosphinen (Triphenylphosphin und Tributylphosphin) konnten keine definierten Produkte erhalten werden. Als Lewisbasen katalysieren sie lediglich die Thioketenpolymerisation.

2.2.2 Umsetzungen mit lithiunorganischen Verbindungen

Anders als gewöhnliche Nucleophile reagieren lithiunorganische Verbindungen mit Thioketenen.

Bei der Umsetzung von Diphenylthioketen (40) mit Methyl- oder n-Butyllithium entstehen in einer "inversen" Addition an die Thiocarbonylgruppe nach Hydrolyse die entsprechenden Vinylthioether 116.



a: R = CH₃

b: R = n-Bu

Die Addition der metallorganischen Verbindungen an 40 erfolgte schon bei tiefen Temperaturen (ca. -100° bis -78°C) außerordentlich rasch.

Vor allem bei der Umsetzung mit Methyllithium bildete sich zu einem hohen Anteil polymeres Thioketen, so daß 116a nur in mäßiger Ausbeute (19%) isoliert werden konnte. Für 116b betrug die Ausbeute 52%.

Die Identifizierung von 116a gelang durch Spektrenvergleich mit einer auf unabhängigem Wege hergestellten Probe ¹²⁰. Ein Produkt, das einem nucleophilen Angriff am Kohlenstoff der Thiocarbonylgruppe des Thioketens entspricht, wurde nicht gefunden.

116b fällt als gelbes Öl an, das im Ölpumpenvakuum bei 250°C unter teilweiser Zersetzung siedet. Alle Versuche, 116b zur Kristallisation zu bringen, scheiterten. Trotz zweimaliger Säulenchromatographie an Kieselgel konnte der Vinylthioether nicht ganz analysenrein erhalten werden.

Die physikalischen Daten der Vinylthioether 116a und b sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22 Spektrale Daten von 116a und b

Verb.	IR cm^{-1}	PMR (CDCl_3) δ (ppm)	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm)(ϵ)
<u>116a</u>	1590/ 1570 (KBr)	7.30 u. 7.18 (10H;s/s) 6.50 (1H;s) 2.33 (3H;s)	299 (14 000)
<u>116b</u>	1600/ 1580 (Film)	7.33 u. 7.21 (10H;s/s) 6.58 (1H;s) 2.76 (2H;t) 0.7-1.8 (7H;m)	300 (12 300)

Die Addition von Nucleophilen an das Schwefelatom einer Thiocarbonylgruppe unter gleichzeitiger Absättigung des Kohlenstoffes durch ein Elektrophil wurde von Beak und Worley¹²¹ als "thiophile Addition" bezeichnet. Dieses gegenüber Carbonylverbindungen inverse Reaktionsverhalten einer Reihe von Thiocarbonylderivaten wird vor allem bei der Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen beobachtet¹²².

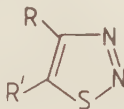
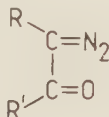
Auch einige durch sterische Effekte stabilisierte Dialkylthioketene reagieren mit Phenyllithium ausschließlich im Sinne einer thiophilen Addition⁴⁹.

Isothiocyanate dagegen reagieren mit metallorganischen Verbindungen unter nucleophilem Angriff am Kohlenstoff¹²³.

3. Synthese von 1.2.3-Thiadiazolen

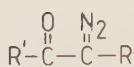
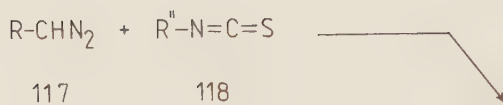
3.1 Allgemeines

Der Austausch des Sauerstoffatoms in α -Diazoketonen durch Schwefel führt zu 1.2.3-Thiadiazolen. Wie aus den spektroskopischen und chemischen Eigenschaften eindeutig hervorgeht ^{35, 37}, handelt es sich bei den 1.2.3-Thiadiazolen im Gegensatz zu den α -Diazoketonen um echte Heterocyclen.

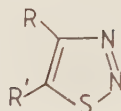
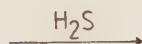


Zu ihrer Herstellung werden vor allem drei Methoden angewandt:

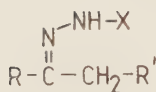
1. Die 1.3-dipolare Cycloaddition von monosubstituierten Diazomethane 117 an Isothiocyanate 118 ^{124, 125}.
2. Die Beschwefelung von α -Diazoketonen 119 mit Schwefelwasserstoff ^{12, 128-131}.
3. Die Umsetzung von Acyl- bzw. Sulfonylhydrazonen 120 mit Thionylchlorid ¹²⁸⁻¹³¹.



119



(R' = R''NH, ...)



112

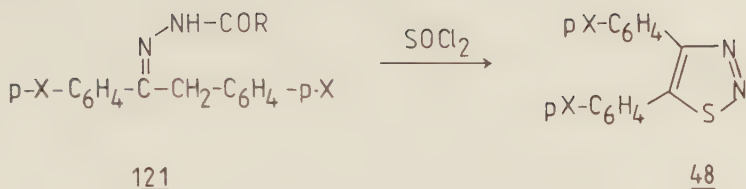


X = COCH₃, CO₂Et, SO₂Ar

3.2 1,2,3-Thiadiazole aus Acylhydrazonen

3.2.1 Synthese von 48a und b

Die 1,2,3-Thiadiazole 48a und b lassen sich analog der Methode von Hurd und Mori ¹²⁸ aus den Acylhydrazonen 121 durch Umsetzung mit Thionylchlorid herstellen.



a: X = Cl R = CH₃

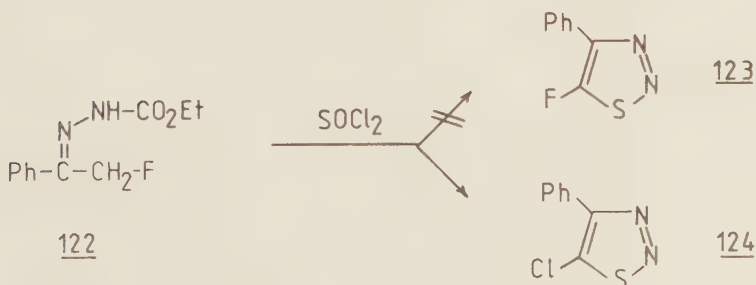
b: X = CH₃O R = EtO

3.3.2 Versuch zur Herstellung von 123

Modarai et al ¹³⁰ beschrieben die Synthese von 4-Phenyl-5-chlor-1.2.3-thiadiazol 124 aus dem Semicarbazon des ω-Chloracetophenons mit Thionylchlorid.

Analog sollte sich die entsprechende Fluorverbindung herstellen lassen.

Aus ω-Fluoracetophenon und Carbethoxyhydrazin entstand in 72% Ausbeute das Hydrazon 122. Die weitere Umsetzung mit Thionylchlorid ergab jedoch nicht das gewünschte Produkt 123, sondern ausschließlich das chloresubstituierte Thiadiazol 124.



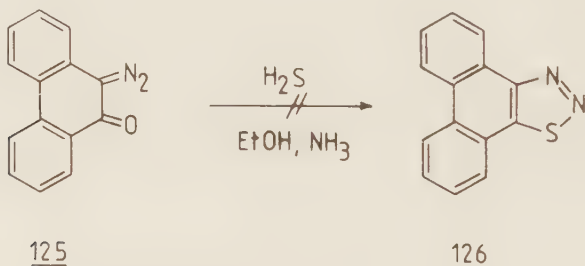
3.3 Versuch zur Beschwefelung von 125

Um eine problemlosere Vorstufe für die thermolytische Herstellung des Diphenylthioketens (siehe Kapitel 1.3.4) zu erhalten, wurde die Synthese des Phenanthreno-1.2.3-thiadiazols (126) angestrebt.

Da beispielsweise Phenanthron selbst bei 100°C nicht mit Phenylhydrazin reagiert ¹³², scheidet der Weg zu 126 über das entsprechende Acylhydrazon aus.

Aber auch die Beschwefelung des Diazophenanthrons 125 erbrachte nicht das gewünschte Ergebnis:

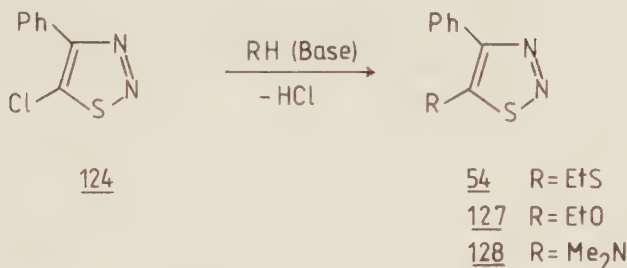
In eine ethanolische, ammoniumhydroxidhaltige Lösung von 125 wurde solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis IR-spektroskopisch keine Diazobande mehr zu beobachten war. Die Aufarbeitung der dunkelroten Reaktionslösung ergab jedoch nur schwarze, teerartige Produkte.



3.4 Synthese der 1.2.3-Thiadiazole 54, 127 und 128

Ausgehend von dem leicht zugänglichen 4-Phenyl-5-chlor-1.2.3-thiadiazol 124 lassen sich die Thiadiazole 54, 127 und 128 durch nucleophile Substitution des Chloratoms herstellen. Diese Austauschreaktionen verlaufen unter relativ milden Bedingungen. Zur Herstellung des 4-Phenyl-5-dimethylamino-

1.2.3-thiadiazols 128 genügt 24 stdg. Stehen des Gemisches bei Raumtemperatur (Ausbeute 87%).



Die Elementaranalysen und die spektralen Daten (Tabelle 23) der farblos kristallisierenden Verbindungen belegen die Strukturzuordnung.

Tabelle 23 Physikalische Daten von 54, 127 und 128

Verb.	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	Massenspektrum m/e
<u>54</u>	37-38	6.3-7.5 (5H;m) 3.13 (2H;q) 1.46 (3H;t) J = 7 Hz	222 (26%), M ⁺ 194 (31%) 179 (44%) 121 (100%)
<u>127</u>	49-50	6.4-7.3 (5H;m) 4.25 (2H;q) 1.55 (3H;t) J = 7 Hz	206 (1%), M ⁺ 178 (6%) 121 (100%)
<u>128</u>	65-67	7.1-7.3 (5H;m) 2.90 (6H;s)	205 (14%), M ⁺ 177 (50%) 145 (25%) 121 (100%)

Alle Versuche, das 4-Phenyl-5-fluor-1.2.3-thiadiazol 123 ebenfalls auf diese Weise aus 124 durch Halogenaustausch herzustellen, scheiterten. Mit Kaliumfluorid war unter verschiedenen Bedingungen (KF in Dimethylformamid; KF in Acetonitril unter Zusatz eines Kronenethers (18Crown6); KF/Tri-(tert-butyl)-benzylammoniumbromid in Benzol/Wasser) keine Umsetzungen zu beobachten.

C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte:

Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 (Hersteller Varian)
Alle PMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157 (Routinemessungen) (Hersteller Perkin-Elmer)

Für die Tieftemperatur-IR-Spektren wurde die "Variable Temperature Cell Specac 20 000" (Hersteller Spectroscopic Accessory Co.) verwendet.

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C (Hersteller Zeiss) und Rapiidspektroskop T 13/3 (Hersteller Howaldtswerke-Deutsche Werft-AG)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Fa. E. Merck, für die präparative Dickschichtchromatographie die "PSC-Fertigplatten, Kieselgel F 254" (Fa. Merck) verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften ¹³³, ¹³⁴.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Beschreibung der Pyrolyseapparatur

Die beiden zur Blitzthermolyse verwendeten Apparaturen sind ausführlich beschrieben ¹³⁵, deshalb soll an dieser Stelle nur eine knappe Beschreibung gegeben werden. Abb. 6 zeigt die hauptsächlich benützte Apparatur, geeignet für Temperaturen bis maximal 600°C.

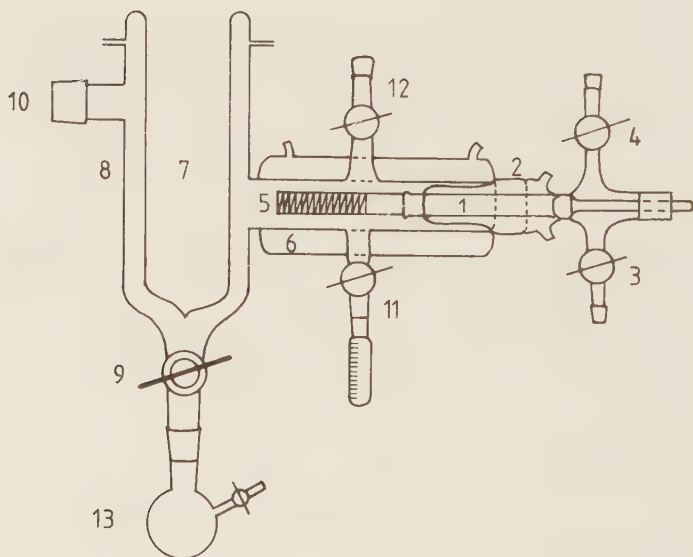


Abbildung 6 Pyrolyseapparatur A (für Temperaturen bis max. 600°C)

Die Pyrolyseapparatur weist drei Funktionsbereiche auf:

1. Probenzuführung (Substanzvorratsraum)
2. Pyrolysezone
3. Kondensationsbereich (Dewar)

Probenzuführung

Leichtflüchtige Verbindungen (Flüssigkeiten) können über das Ansatzstück (3) in der gewünschten Geschwindigkeit einkondensiert werden. Feste Substanzen werden am zweckmäßigsten direkt in den Vorratsraum (1), der mit einem Temperiermantel (2) umgeben ist, eingebracht. Durch den Temperiermantel wird mittels eines Thermostaten Heizflüssigkeit (z.B. Polyethylenglykol) gepumpt. Durch das Ansatzrohr (4) kann im Bedarfsfall mit Hilfe eines Dosierventils Inertgas eingeleitet werden.

Pyrolysezone

Das als Pyrolyserohr (5) verwendete Quarzrohr ist mit einem Heizdraht umwickelt (umwickelte Zone ca. 100 mm, Innendurchmesser 10 mm). Die Enden des Heizdrahtes sind durch zwei Kanäle im Temperiermantel vakuumdicht nach außen geführt. Die Stromversorgung der Heizwicklung erfolgt durch einen Regeltransformator. Über einen Schliff wird das Pyrolyserohr mit dem Substanzvorratsraum verbunden. Der Abstand vom Ende des Pyrolyserohres bis zum Kühlfinger beträgt ca. 25 mm.

Dewargefäß

Das Dewargefäß (8) ist seitlich mit einem wassergekühlten Ansatzrohr (6) versehen, das seinerseits das Probeneinlaßsystem mit Pyrolyserohr trägt. Der Kühlfinger (7) und das Dewargefäß (8) sind über einen Planschliff drehbar miteinander verbunden. Das Dewargefäß mündet am unteren Ende in den Hahn (9), der mittels eines Kryostaten auf -80°C gekühlt werden kann. Durch das Ansatzrohr können Lösungsmittel bzw. leichtflüchtige Reagentien in das System eingeschleust werden. Über das

Rohr (12) wird ein Manometer angeschlossen, über Schliff (10) die Verbindung zum Vakuumpumpstand (Rotationspumpe und Öldiffusionspumpe) hergestellt.

Für die Thermolyse von schwerflüchtigen Verbindungen (z.B. 1,3-Dithietane) wurde eine modifizierte Apparatur (Abbildung 7) verwendet.

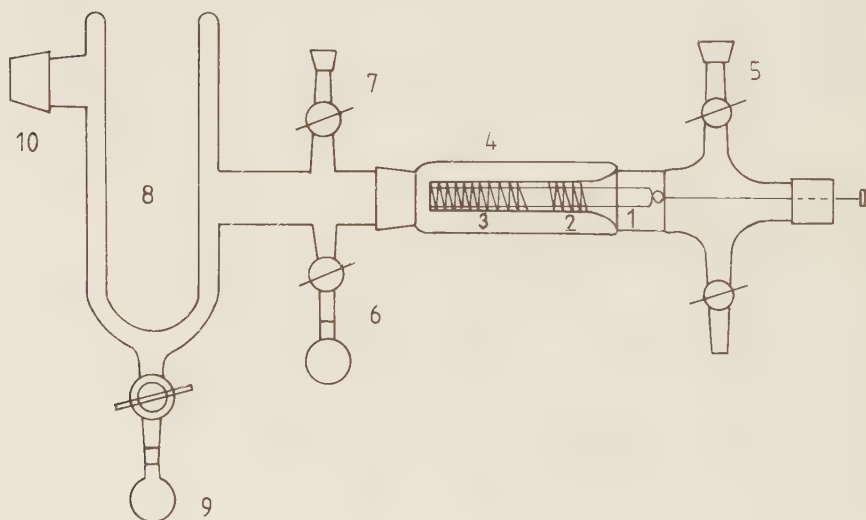


Abbildung 7 Pyrolyseapparatur B für schwerflüchtige Verbindungen

1 Sublimationsrohr aus Quarz, verschiebbar mittels Metallstange; 2 Sublimationsheizung (elektr.); 3 Pyrolyserohr aus Quarz, elektr. beheizt; 4 Mantelrohr; 5 Inertgaseinlaß mit Dosierventil; 6 Vorratsgefäß für Lösungsmittel od. Reagentien; 7 Monometeranschluß; 8 Kühlfalle; 9 Vorlage; 10 Anschluß zum Hochvakuumstand;

1. Allgemeine Arbeitsweise⁺

Die abgewogene Menge der zu pyrolysierenden Substanz (0.5-2g) wurde in einem Glasschiffchen in den heizbaren Vorratsraum (1) eingebracht. Am Ansatzrohr (11) wurde ein Kolben befestigt, der ein Lösungsmittel (Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Ether usw.) oder ein leichtflüchtiges Reagens enthielt. Der Kolbeninhalt wurde durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen sorgfältig über eine Kolbenrotationspumpe entgast. Dann wurde die Pyrolyseapparatur evakuiert (Dichtigkeitsprüfung jeweils am Vortag; maximal erreichbare Drücke bis zu 10^{-7} Torr), die Temperatur des Pyrolyserohres eingestellt und der Kühlfinger (7) mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

Bevor mit der Pyrolyse begonnen wurde, wurde auf den Kühlfinger ein dünnes Lösungsmittelpolster aufgebracht und anschließend die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittel so reguliert, daß bis zum Ende der Pyrolyse ein ständiger schwacher Lösungsmittelstrom gewährleistet war. Ebenso wurde mit leichtflüchtigen Reagentien verfahren. Nun wurde die zu thermolysierende Probe gerade soweit aufgeheizt, daß ein befriedigender Substanzfluß durch die Pyrolysezone stattfand.

Nach Beendigung der Pyrolyse wurde die Verbindung zwischen Vakuumpumpstand und Pyrolyseapparatur unterbrochen. Das Küken des Hahnes (9) wurde mit einem Kryostaten auf -80°C , die Vorlage (13) (Schlenkkolben) mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Nach Entfernung eines Teils des fl. Stickstoffs aus dem Kühlfinger (7) wurde langsam Methanol zugefügt, bis der aufkondensierte Belag zu schmelzen anfang. Die so erhaltenen Pyrolysatlösungen wurden dann für spektroskopische Untersuchungen oder chemische Reaktionen verwendet.

In der Regel dauerte die Blitzthermolyse von 1-2g Substanz ca. 4-7 Stunden. Während der Pyrolyse sank der Druck auf 10^{-4} bis 10^{-6} Torr, unmittelbar an der Öldiffusionspumpe mit Hilfe eines Ionisationsmanometers gemessen.

⁺) beschrieben für Pyrolyseapparatur A

2) Aufnahme der Tieftemperatur-IR-Spektren

Zur Aufnahme der Tieftemperatur-IR-Spektren wurde eine temperierbare NaCl-Küvette verwendet, die mittels einer Trockeneis/Aceton-Mischung auf -65°C gekühlt wurde. Die Pyrolysat-Lösungen wurden jeweils mit einer 2ml-Spritze, die über einen Kühlmantel mit einem Kryostaten auf -80°C gekühlt worden war, in die Küvette eingespritzt.

3) Blitzthermolyse von 2-Dicyanmethylen-1.3-dithietan-4-on (22a)

900 mg 22b ¹⁴ wurden im Verlauf von 5 h bei 550°C pyrolysiert (Apparatur B). Als Lösungsmittel wurden 10 ml abs. Methylenchlorid einkondensiert. Es entstand ein rötlicher Belag auf der Kühlfalle, der sich bereits beim Aufdampfen des Lösungsmittels zu zersetzen begann. Nach dem Abtauen erhielt man eine orange-rote Lösung, die bei -80°C in wenigen Minuten gelb wurde.

Tieftemperatur-IR (CH_2Cl_2): 2900, 2040, 1985, 1885 cm^{-1} (Kohlenoxidsulfid); daneben Banden bei 2230 und 1545 cm^{-1} .

Nach dem Einengen erhielt man eine gelbe, unbeständige, kristalline Substanz, die keinen def. Schmp. zeigte (Teerbildung beim Erhitzen).

IR (KBr): 2230, 1545 cm^{-1}

MS: m/e = 216 (100%, M^+), 108 (68%), 82 (19%), 76 (9%), 44 (10%).

4) Blitzthermolyse von 2-Cyan-2-methoxycarbonylmethylen-1.3-dithietan-4-on (22b)

340 mg 22b ¹⁴ wurden bei 500°C pyrolysiert (Apparatur B). Lösungsmittel Methylenchlorid; Dauer 7 h (22b ist wesentlich schwerflüchtiger als 22a!). Es entstand ein gelber Kühlfal-

lenbelag (-196°C). Beim Abtauen blieb viel Festsubstanz auf dem Kühlfinger zurück. Die aufgefangene, blaßgelbe Pyrolysatlösung enthielt praktisch ausschließlich Kohlenoxidsulfid.

Tieftemperatur-IR (CH_2Cl_2): 2900, 2040, 1985, 1880 cm^{-1} .

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das auf dem Kühlfinger zurückgebliebene gelbe Substanzgemisch mit Methylenchlorid abgewaschen. Dünnschichtchromatographisch ließen sich Schwefel und 24b nachweisen.

5) Elitzthermolyse von 2.4-Bis-(dimethoxycarbonyl-methylen)-1.3-dithietan (26b)

1g 26b ¹³⁶ wurden bei 860°C pyrolysiert (Apparatur B). Zur Verlängerung der Kontaktzeit wurde das Pyrolyserohr mit einer lockeren Packung aus 100 mg Quarzwolle versehen. Dauer 6 h, Lösungsmittel Methylenchlorid. Es entstand ein orange-gelber Kühlfingerbelag.

Tieftemperatur-IR (CH_2Cl_2): 2900, 2040, 1985, 1880 cm^{-1} (Kohlenoxidsulfid), weitere Banden bei 2215, 2120, 1785, 1700, 1365, 1100, 1025 cm^{-1} .

6) Elitzthermolyse von 2.4-Bis-(phenylbenzoyl-methylen)-1.3-dithietan (34)

800 mg 34 ¹³⁷ wurden bei 940°C pyrolysiert (Apparatur B). Zur Verlängerung der Kontaktzeit wurden in das Pyrolyserohr 100 mg Quarzwolle gegeben. Dauer 8 h, Lösungsmittel Methylenchlorid.

Tieftemperatur-IR (CH_2Cl_2): 2900, 2040, 1985, 1880 cm^{-1} (Kohlenoxidsulfid), 1600, 1440, 1070, 1025 cm^{-1} (Tolan). Die Zuordnung der IR-Banden erfolgte nach IR-Vergleich mit authentischen Proben.

7) Blitzthermolyse von 2.4-Bis-(diphenyl-methylen)-
1.3-dithietan (39)

500 mg (39) (1.2 mmol) wurden im Verlauf von 5 h bei 800°C pyrolysiert (Apparatur B). Während der Pyrolyse wurden 15 ml abs. Ethanol einkondensiert. Man erhielt eine blaue Lösung, die sich erst bei Raumtemperatur entfärbte. Nach Filtrieren und Verdampfen des überschüssigen Ethanols im Vakuum verblieb ein schwach gelbes Öl, das nach IR- und PMR-Vergleich mit einer authentischen Probe als Diphenylthionessigsäure-ethylester identifiziert wurde.

Ausbeute: 410 mg (67% bezogen auf eingesetztes 39).

PMR (CDCl₃): 7.3 (10H;s), 5.60 (1H;s), 4.58 (2H;q)
1.33 (3H;t)

8) Blitzthermolyse von 2.4-Difluorenyliden-1.3-di-
thietan (42)

In 7 h konnten nur etwa 400 mg 42²⁶ bei einer Temperatur von 860°C pyrolysiert werden (Apparatur B). Das rötliche Pyrolysat setzte sich infolge seiner geringen Flüchtigkeit teilweise schon vor der Kühlfalle ab, so daß nach dem Abtauen nur eine sehr verdünnte Lösung des Pyrolysats erhalten wurde.

Tieftemperatur-IR (CH₂Cl₂): 1745 cm⁻¹

Rapid-UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ = 620 nm

Um die Sublimation von 42 zu beschleunigen, wurde in weiteren Versuchen über das Ansatzrohr mittels eines Dosierventils ein schwacher Stickstoffstrom eingeschleust (Druck 10⁻² Torr). Das Ergebnis blieb jedoch unbefriedigend.

9) Diphenylthioketen (40)

a) Herstellung einer Lösung von 40

2g 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiadiazol (44a) ¹²⁸ wurden bei 500° - 540°C im Verlauf von 4-5 h wie in 1) beschrieben, pyrolysiert (Apparatur A). Die günstigste Sublimationstemperatur für 44a betrug 110°-115°C. Durch die Stickstoffabspaltung sank der Druck während der Pyrolyse auf 10⁻⁴ Torr. Als Lösungsmittel wurden je nach dem weiteren Verwendungszweck ca. 20 ml Methylenchlorid, Diäthylether oder Deuteriochloroform (für ¹³C-NMR-Spektrum) einkondensiert. Nach dem Abtauen wurden jeweils tiefblaue, praktisch reine Lösungen des Diphenylthioketens erhalten.

Spektrale Daten siehe Tabelle 1.

b) Isolierung von 40 in Substanz

Bei einer nach 9a) hergestellten etherischen Lösung von 40 wurde das Lösungsmittel bei ca. -110°C im Hochvakuum (10⁻⁵ Torr) entfernt. 40 blieb in Form feiner, blauglänzender Kristalle zurück (Schmp. 7-10°C). Geschmolzenes 40 erstarrte rasch wieder, wobei die blaue Farbe verschwand.

c) Dimerisierung von 40

Eine Lösung von 40 in Methylenchlorid wurde einige Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 260°-263°C, nach Spektrenvergleich identisch mit dem 2.4-Bis-(diphenylmethyl)-1.3-dithietan (39) ²⁶.

IR (Ker : 1600, 1570, 1500, 1445, 1080, 1030 cm⁻¹).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 353 nm, ε = 33 000

MS m/e = 420 (51%, M⁺), 210 (100%).

C ₂₄ H ₂₀ S ₂	Ber.	C	79.96	H	4.79	S	15.25
(420.59)	Gef.	C	80.72	H	4.72	S	15.26

d) Ausbeutebestimmung

Versuchsbeschreibung siehe 10a)

e) Kinetische Untersuchung der Dimerisierung von 4.

Zunächst wurde die Konzentration einer nach 9a) hergestellten Thioketenlösung durch Umsetzung eines Teils der Lösung mit Dimethylamin bestimmt ($c_0 = 0.104 \text{ mol/l}$). Dann wurde die Thioketenlösung (Methylenchlorid) in die thermostatisierte Meßküvette des Rapid-Spektrometers eingespritzt und die Extinktion des längstwelligsten Absorptionsmaximums mit Hilfe eines Schreibers kontinuierlich gegen die Zeit aufgetragen. Aus den so erhaltenen Kurven wurden nach numerischen und graphischen Standardverfahren¹³⁸ die kinetischen Parameter ermittelt. Die Dimerisierung von 40 folgte bis zu einem Umsatz von 85% dem Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung. Die Auswertung der Messungen bei 2 verschiedenen Temperaturen lieferte folgende Orientierungswerte für eine 0.104 molare Methylenchloridlösung von 40:

$$T = 30^\circ\text{C} \quad t_{1/2} = 35.4 \text{ (min)} \quad k = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ (l/mols)}$$

$$T = 40^\circ\text{C} \quad t_{1/2} = 21.9 \text{ (min)} \quad k = 7.3 \cdot 10^{-3} \text{ (l/mols)}$$

$$E_a = 9 \text{ (kcal/mol)}, \quad H = 8.4 \text{ (kcal/mol)}, \quad S = -41.4 \text{ (eu)}$$

10) Diphenylthioessigsäure-dimethylamid (47)

a) durch Umsetzung von 40 mit Dimethylamin
(Ausbeutebestimmung)

2g 44a (8.4 mmol) wurden wie in Versuch 9a) beschrieben pyrolysiert. Anstelle eines Lösungsmittel wurde jedoch Dimethylamin im Überschuß verwendet. Es bildete sich auf dem Kühlfinger ein gelblicher Belag. Nach dem Abtauen wurde das über-

schüssige Dimethylamin abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.62g (76%). Farblose Kristalle, Schmp. 134° - 135° C
MG 255 (massenspektroskopisch)

Das Produkt ist nach Mischschmelzpunktsprobe, IR- und PMR-Spektrum identisch mit dem nach 10b) hergestellten Diphenylthioessigsäure-dimethylamid.

Die Reaktion mit Dimethylamin diente auch zur Bestimmung der Ausbeuten an 40. 47 wurde jeweils quantitativ isoliert und die Menge PMR-spektroskopisch bestimmt (Standard Desoxybenzoin oder Toluol). Folgende Thioketenausbeuten wurden ermittelt:

73% (bei 500° C), 82% (bei 540° C), 35% (bei 850° C).

b) durch Beschwefelung des Diphenylessigsäure-dimethylamids

27 g Diphenylessigsäure-dimethylamid (11 mmol) und 22 g Phosphorpentasulfid (99 mmol) wurden in 100 ml Pyridin 36 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde in Wasser gegossen und das Produkt abgesaugt. Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle lieferte 19 g (67%) 47 in Form farbloser Quader vom Schmp. 134° - 135° C.

$C_{16}H_{17}NS$	Ber.	C	75.25	H	6.70	N	5.48
(255.38)	Gef.	C	75.37	H	6.64	N	5.52

IR (KBr): 1520/1500, 1400, 1260, 1115 cm^{-1}

PMR ($CDCl_3$): 7.3 (10H;s), 5.62 (1H;s), 3.53 (3H;s), 3.25 (3H;s)

11) Diphenylthioessigsäure-o-ethylester (41)

Analog Versuch 10a) entstanden aus 1.5 g 44a (6.3 mmol) und 20 ml abs. Ethanol 1.25 g 41 als gelbes Öl (Ausbeute 79%). Die Identifizierung erfolgte nach Spektrenvergleich mit unabhängig hergestelltem Diphenylthioessigsäure-o-ethylester.

PMR (CDCl_2): 7.3 (10H;s), 5.60 (1H;s), 4.58 (2H;q),
1.33 (3H;t)

Massenspektrum: m/e = 256 (33%, M^+), 224 (31%), 167 (100%)

Beim Destillieren von 41 im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr, Sdp. 120° - 125°C) wurde ein schwach bläuliches Destillat aufgefangen. Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur verschwand die blaue Farbe wieder. Das UV-Spektrum des blauen Destillats zeigt ein intensitätsschwaches Absorptionsmaximum bei 620 nm. (Vergleiche: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ in CH_2Cl_2 : λ_{max} = 624 nm).

12) Bis-(p-chlorphenyl)-thioketen (49a)

a) Herstellung einer Lösung von 49a

Wie in Versuch 9a) beschrieben wurden 1 g 48a bei 500°C im Verlauf von 6 h pyrolysiert. Sublimationstemperatur 135° - 140°C , Lösungsmittel Methylenchlorid bzw. Deuteriochloroform. Man erhielt tiefblaue Lösungen von 49a.

Spektrale Daten siehe Tabelle 2.

Die Ausbeutebestimmung geschah wie in Versuch 10a beschrieben. Die PMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute an Bis-(p-chlorphenyl)-thioessigsäure-dimethylamid 50a betrug 85%. 50a kristallisierte aus Methanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 142° - 143°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NS}$	Ber.	C 59.26	H 4.66	N 4.31	S 9.88
(324.27)	Gef.	C 59.15	H 4.59	N 4.01	S 9.98

b) Kinetische Untersuchung der Dimerisierung von 49a

Wie in 9e) beschrieben wurden für eine 0.017 molare Methylenlösung von 50a bei $T = 40^\circ\text{C}$ ermittelt (Reaktion 2. Ordnung):

$$t_{1/2} = 216 \text{ min} \quad k = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ (l/mol}\cdot\text{s)}$$

Auf eine 0.1 molare Lösung umgerechnet, ergibt sich eine Halbwertszeit von 37 min ($t_{1/2} = 1/k \cdot c$; c = Konz.)

13) Bis-(p-methoxyphenyl)-thioketen (49b)

Analog Versuch 9a) wurden im Verlauf von 7 h 1 g 48b bei 540°C pyrolysiert. Sublimationstemperatur ca. 140°C, Lösungsmittel Methylenchlorid. Man erhielt eine blaugrüne Lösung von 49b.

Spektrale Daten siehe Tabelle 2.

Die analog 10a) PMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an Bis-(p-methoxyphenyl)-thioessigsäure-dimethylamid 50b betrug 71%. 50b kristallisierte aus Methanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 98°-99°C.

Massenspektrum: $m/e = 315$ (59%, M^+), 270 (4%), 227 (100%), 88. Weitere Daten siehe Tabelle 3.

14) Phenylthioketen (52)

Analog Versuch 8a) wurden 1 g 44b³⁵ in 4 h bei 500°C pyrolysiert. Sublimationstemperatur 65°C, Lösungsmittel Methylenchlorid oder Trichlorfluormethan. Man erhielt tiefblaue Lösungen von 52, das bei -80°C langsam polymerisierte.

Tieftemperatur-IR ($CFCl_3$): 1745 cm^{-1}

Ausbeutebestimmung wie in 10a) beschrieben. Die Ausbeute an Phenylessigsäure-dimethylamid (53) betrug 0.77 g (70%). Farblose Kristalle aus Methanol vom Schmp. 79°-81°C (Lit. 81°C).

PMR ($CDCl_3$): 7.25 (5H;s), 4.25 (2H;s), 3.41 (3H;s), 3.08 (3H;s)

IR (KBr): 1600, 1530, 1400, 1305, 1100 cm^{-1}

15) Blitzthermolyse von 5-Ethylthio-4-phenyl-1.2.3-thiadiazol (54)

1 g 54 (4.5mmol) wurden wie in 10a) beschrieben bei 380°C in 5 h pyrolysiert. Die günstigste Sublimationstemperatur betrug 80°-90°C. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylamins wurde das verbleibende Produktgemisch durch präparative Dickschichtchromatographie (Laufmittel CH₂Cl₂/CHCl₃, Gemisch im Verhältnis 2:1) in drei Fraktionen aufgetrennt. Die Produkte wurden dann mit Methylenchlorid eluiert.

Das Produkt aus der 1.Fraktion zersetzte sich beim Versuch, es in Substanz zu isolieren bzw. umzukristallisieren, innerhalb kurzer Zeit. Ein rasch aufgenommenes PMR-Spektrum in CDCl₃ zeigt neben einem Multiplett bei 7.3-7.9 ppm (Phenylprotonen) folgende Signale:

6.33 (Singulett), 4.91 (Quartett), 1.65 (Dublett), J = 7 Hz;
(Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 3)

Als weiteres Produkt (2.Fraktion) wurde in Milligrammengen das Phenylthioessigsäure-dimethylamid (53) isoliert und dünn-schichtchromatographisch und PMR-spektroskopisch identifiziert.

Als Hauptprodukt (3.Fraktion) wurden 590 mg Phenylethylthiothioessigsäure-dimethylamid (63)(55%) gewonnen. Farblose säulenförmige Kristalle aus Methanol vom Schmp. 52°-53°C.

C ₁₂ H ₁₆ NS ₂	Ber.	C	60.46	H	6.76	N	5.87
(238.39)	Gef.	C	60.74	H	6.96	N	5.79

Die Blitzthermolyse von 54 bei höheren Temperaturen (440° und 540°C) lieferten ebenfalls nur die beschriebenen Produkte (PMR-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen), jedoch in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Bei Temperaturerhöhung nahm der Anteil an 63 stark ab. Bei 540°C war es nur noch in Spuren nachzuweisen.

16) Cyclopentylthiocarbonsäure-dimethylamid (70)

Wie in Versuch 10a) beschrieben wurden 1.4 g Cyclohexeno-1.2.3-thiadiazol (67) ¹³¹ bei 540°C pyrolysiert. Die Pyrolyse dauerte 4 h, die günstigste Verdampfungstemperatur von 67 lag bei 70°C. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylamins verblieb ein gelbes Öl, das durch Kugelfrohrdestillation gereinigt wurde.

Ausbeute: 1.1 g (69%) 70. Gelbes Öl mit Sdp. 53°-55°C/10⁻³Torr.

C ₈ H ₁₅ NS	Per.	C	61.09	H	9.61	N	8.90	S	20.38
(157.27)	Gef.	C	60.91	H	9.47	N	8.60	S	20.88

17) Photolysen

0.5-1 g Thiadiazol wurden jeweils zerrieben und getrocknet. Zwischen zwei Uhrgläsern wurde es dann mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Während der Bestrahlung wurde die Probe mehrmals durchgerührt.

Im Fall von 44a erhielt man ein blaues Kristallpulver, das sich in Methylenchlorid bei -80°C mit blauer Farbe löste.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 624 nm. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwand die Blaufärbung nach einiger Zeit wieder.

Das Reflexionsspektrum des belichteten Thiadiazols 44a wurde mit einem Rapiidspektroskop T 13/3 aufgenommen ($\lambda_{\max}$ = 624 nm, gemessen gegen weißes Papier).

18) Allgemeine Vorschrift für Umsetzungen mit 40

2 g 44a (8.4 mmol) wurden im Verlauf von 4-5 h wie in 1) beschrieben bei 500°-550°C pyrolysiert. Als Lösungsmittel wurden jeweils 20 - 25 ml abs. Diethylether einkondensiert.

Die Umsetzungen erfolgten, wenn nicht schon während der Pyrolyse das Reagens mit auf den Kühlfinger aufgedampft werden konnte, durch Zutropfen der gut gekühlten Thioketenlösung zur ebenfalls gekühlten (-78°C) etherischen Lösung des in geringem Überschuß vorgelegten Reaktionspartners (Methode A). Dazu wurde die Thioketenlösung unter Feuchtigkeitsausschluß in einen Tropftrichter überführt, der mit Zellstoff umwickelt war und durch Tränken des Zellstoffes mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden konnte.

Ebenfalls gut bewährt hatte sich die Methode, die vom Kühlfinger abtauende Thioketenlösung direkt in einem auf -196°C vorgekühlten Schlenkkolben aufzufangen, der den (die) Reaktionspartner bereits enthielt (Methode B).

Je nach Umsetzung trat spontane Reaktion ein - erkennbar an dem raschen Verschwinden der blauen Thioketenfarbe - oder die Reaktionslösung wurde bis zur Entfärbung bei -80°C oder höheren Temperaturen stehengelassen. Eventuell entstandenes Thioketenoligomeres wurde abfiltriert. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Einengen der Reaktionslösung und Umkristallisieren des Rückstandes in geeigneten Lösungsmitteln oder durch chromatographische Methoden (präparative Dickschichtchromatographie bzw. Säulenchromatographie an Kieselgel).

Die Ausbeuten können nur näherungsweise angegeben werden, da der Substanzverlust an 40 durch Niederschlagen des Pyrolysats an den Innenwänden der Pyrolyseapparatur vor Erreichen des Kühlfingers unkontrolliert und von Versuch zu Versuch unterschiedlich erfolgte. Die angegebenen Produktausbeuten beziehen sich auf eine durch Blindproben bestimmte durchschnittliche Thioketenausbeute von 75% (bezogen auf eingesetztes 44a).

19) 2-Pyrrolidino-4-(diphenylmethylen)-cyclopentano(b)-thietan (72)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B).

Reaktionspartner: 930 mg (6.7mmol) frisch dest. 1-Pyrrolidino-cyclopenten (71) in 25 ml abs. Ether.

Es trat rasche Entfärbung des Ansatzes bei -78°C ein. Nach Einengen der Lösung und Umkristallisieren des ausgefallenen Rohproduktes aus Ether erhielt man 1.45 g 72 (65%). Farblose Nadelbüschel vom Schmp. $110^{\circ}\text{--}111^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NS}$	Ber.	C	79.47	H	7.25
(347.52)	Gef.	C	79.55	H	7.19

Molekulargewicht (osmometrisch): 332

(massenspektrometrisch): 347

20) 2,6-bis-(diphenylmethylen)-4-pyrrolidino-cyclohexano(d)1,3-dithian (79) und 2-Pyrrolidino-4-(diphenylmethylen)-cyclohexano(b)thietan (80)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B).

Reaktionspartner: 1.35 g (9 mmol) frisch dest. 1-Pyrrolidino-cyclohexen (77) in 25 ml abs. Ether.

Nach ca. 1 h bei -78°C war der Ansatz entfärbt. Beim Einengen der Reaktionslösung kristallisierten 1.3 g eines schwach gelben Gemisches aus 79 und 80 aus (Mengenverhältnis nach PMR-Spektrum etwa 1:2).

In Milligrammengen kristallisierte aus der Mutterlauge nach Zusatz von wenig n-Pentan nahezu reines 1:1-Cycloaddukt 80. Farblose Kristalle vom Schmp. $102^{\circ}\text{--}104^{\circ}\text{C}$.

Massenspektrum (hochaufgelöst): Gef. $m/e = 361.1862$ (M^+)

($\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NS}$)

Ber. $m/e = 361.1858$

79 wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Ether) aus dem Produktgemisch abgetrennt. Nach Umkristallisieren aus Benzol/n-Hexan erhielt man farblose Prismen vom Schmp. 166° - 167°C . Ausbeute: 190 mg 79 aus 600 mg Produktgemisch.

$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{NS}_2$	Ber.	C	79.81	H	6.52	N	2.45	S	11.22
(571.84)	Gef.	C	80.03	H	6.38	N	2.34	S	11.13

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16766$)

21) Hydrolyse von 80 zu 81

400 mg des in Versuch 20) erhaltenen Produktgemisches aus 79 und 80 wurden an Kieselgel (Laufmittel Ether) dickschichtchromatographisch in zwei Fraktionen aufgetrennt.

Als das schneller laufende Produkt wurde 79 in einer Ausbeute von 140 mg isoliert und identifiziert. Als zweite Fraktion erhielt man das Hydrolyseprodukt 81. Es wurde mit Methylenchlorid von der Platte gelöst. Nach Einengen der Lösung und Zugabe von n-Hexan kristallisierte 81 in Form blaßgelber Prismen vom Schmp. 119° - 121°C .

Ausbeute: 130 mg (65%).

Massenspektrum: $m/e = 308$ (51%, M^+), 274, 210, 141, 117, 105 (Weitere spektrale Daten siehe Tabelle 14)

22) H/D-Austausch an 81

Von einer Lösung von ca. 100 mg 81 in 0.4 ml Deuteriochloroform wurde ein PMR-Spektrum (Tabelle 14) aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung mit 0.1ml CF_3COOD versetzt und

erneut vermessen. Alle Signale bis auf das Singulett bei 3.00 ppm blieben unverändert. Das PMR-Signal bei 3.00 ppm nahm stark an Intensität ab.

23) Abfangversuch

Wie in Versuch 20) beschrieben wurden 1.35 g Enamin 77 und 5 ml Methanol in 20 ml Ether mit Diphenylthioketen zur Reaktion gebracht.

Es wurde wieder ein Gemisch (1.4 g) aus 79 und 80 isoliert. Das Mengenverhältnis der Cycloaddukte (PMR-Spektrum) war jedoch anders als in Versuch 20). Es war etwa doppelt soviel 2:1-Cycloaddukt (79) als 1:1-Cycloaddukt (80) entstanden. Die Mutterlauge wurde nach dem PMR-Spektrum verworfen.

24) 2.6-Bis-(diphenylmethylen)-4.4-diethoxy-1.3-dithian (91) und 2.6-Bis-(diphenylmethylen)-4-ethoxy-4.5-dehydro- 1.3-dithian (92)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B).

Reaktionspartner: 1 g (8.6 mmol) 89 in 25 ml abs. Ether. Nach 3 1/2 Tagen bei -25°C war Entfärbung des Reaktionsgemisches eingetreten. Es wurde von gelbem Thiketenoligomeren (ca. 100 mg) abfiltriert und eingeengt. Man erhielt 1.25 g (75%) 91 in Form farbloser feiner Kristalle, die weder durch Umkristallisieren noch durch Chromatographie analysenrein erhalten werden konnten. Aufgrund vorzeitiger Zersetzung konnte kein Schmp. bestimmt werden.

Physikalische Daten von 91 siehe Tabelle 15.

Erhitzte man 91 kurze Zeit im Ölpumpenvakuum auf 100°-120°C, so bildete sich quantitativ unter Ethanolabspaltung 92.

Farblose Prismen aus Chloroform/n-Pentan vom Schmp. 169° - 170°C .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{OS}_2$	Ber.	C	78.32	H	5.34	S	13.06
(490.68)	Gef.	C	77.76	H	5.23	S	13.20

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ ($\epsilon = 22\,000$)
242 nm (Schulter)

25) 2-Thia-3-(diphenylmethylen)-bicyclo(2.2.1)-5-septen (94)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B).

Reaktionspartner: 600 mg (9 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 25 ml abs. Ether.

Nach 12 h bei -25°C war die Reaktionslösung farblos geworden. Es hatte sich 94 in Form farbloser Kristallbüschel abgeschieden. Das Einengen der Mutterlauge lieferte weiteres Cycloaddukt 94.

Ausbeute: 1.62 g (93%). Farblose Nadelbüschel vom Schmp. 116° - 117°C (aus Methanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{S}$	Ber.	C	82.56	H	5.85	S	11.58
(276.39)	Gef.	C	82.51	H	5.99	S	11.65

Massenspektrum: $m/e = 276$ (53%, M^+), 210 (100%)

26) Bromierung von 34 zu 97

500 mg 94 (1.8 mmol) wurden in 20 ml Chloroform gelöst und solange tropfenweise mit einer verdünnten Bromlösung (1 ml Brom in 10 ml Chloroform) versetzt, bis die braune Farbe des Broms gerade erkennbar blieb. Das Einengen der Reaktionslösung lieferte ein blaßgelbes Öl, aus dem nach Etherzusatz

97 in farblosen Säulen auskristallisierte.

Ausbeute: 745 mg (95%). Schmp. 137° - 139° C.

$C_{19}H_{16}Br_2S$	Ber.	C	52.31	H	3.69	S	7.35
(436.22)	Gef.	C	52.54	H	3.85	S	7.24

27) Umwandlung von 97 in 98

Beim Versuch, 97 aus Methanol umzukristallisieren, bildete sich quantitativ 98. Farblose Kristalle vom Schmp. 146° - 147° C (aus Methanol).

$C_{20}H_{19}BrOS$	Ber.	C	62.01	H	4.94	S	8.27
(387.34)	Gef.	C	61.94	H	5.06	S	8.35

28) 2-Diethylamino-3-methyl-4-(diphenylmethylen)-2H-thiet
(100)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B).

Reaktionspartner: 1.2 ml (962 mg = 8.6 mmol) frisch dest. 99
in 25 ml abs. Ether.

Nach Entfernen des Lösungsmittel und des überschüssigen In-amins im Ölpumpenvakuum verblieb eine gelbe Festsubstanz, die aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.63 g (81%). Blaßgelbe Säulen vom Schmp. 75° - 76° C.

$C_{19}H_{18}NS$	Ber.	C	78.44	H	7.21	N	4.36	S	9.98
(321.25)	Gef.	C	78.48	H	7.24	N	4.13	S	10.23

Massenspektrum: $m/e \doteq 321$ (100%, M^{+}), 306, 288, 250, 116.

29) Hydrolyse von 100 zu 101

500 mg (1.55 mmol) 100 wurden in einem Gemisch aus 20 ml Methanol und 10 ml 2n-Salzsäure ca. 30 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine klare Lösung bildete. Beim Abkühlen fiel ein gelbes Öl aus. Es wurde mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Dickschichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Ether) wurde ein zähes gelbes Öl (450 mg = 85%) erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aufgrund der spektralen Daten (Tabelle 18) wurde es als Hydrolyseprodukt 101 identifiziert.

Molekulargewicht (massenspektr.): 339 (Ber. 339)

Beim Chromatographieren an Kieselgel (Laufmittel Chloroform) wurde 100 ebenfalls zu 101 hydrolysiert.

30) 2-N-Cyclohexylimino-4-(diänylmethylen)-1,3-thiazetidin (104)

Vorschrift analog zu 18) (Methode A).

Reaktionspartner: 1.3 g (6.5 mmol) N.N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 25 ml abs. Ether.

Nach 12 h bei -25°C war Entfärbung des Ansatzes eingetreten. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand in der Säule an Kieselgel (Laufmittel Chloroform) chromatographiert. Das Umkristallisieren aus Chloroform/n-Pentan lieferte farblose Säulen vom Schmp. $147^{\circ}\text{--}148^{\circ}\text{C}$.

Ausbeute: 1.7 g 104 (66%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}$	Ber.	C	77.83	H	7.74	N	6.72
(416.63)	Gef.	C	77.82	H	7.77	N	6.46

Massenspektrum: $m/e = 416$ (5%, M^+), 275, 210, 193, 178

31) 2.6-Bis-(diphenylmethyl)-4-phenyl-5-methyl-4H-5.6-dihydro-1.3.5-dithiazin (108a)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B).

Reaktionspartner: 900 mg (7.5 mmol) 106a in 25 ml abs. Ether.

Nach 2 h bei -25°C war die blaue Thiketenfarbe verschwunden, nach weiteren 12 h hatten sich farblose klobige Kristalle abgeschieden, die als Cycloaddukt 108a identifiziert wurden. Durch Einengen der Mutterlauge konnte die Ausbeute an 108a noch erhöht werden. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.55 g (91%). Farblose klobige Kristalle vom Schmp. $204^{\circ}\text{--}205^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{NS}_2$	Ber.	C 80.10	H 5.41	N 2.59	S 11.88
(539.76)	Gef.	C 80.05	H 5.26	N 2.43	S 11.15

32) Abfangversuch mit Methanol

Es wurde analog Versuch 31) verfahren. Die Vereinigung der Reaktionspartner erfolgte jedoch in Gegenwart von 10 ml Methanol. Man erhielt 1.4 g des Cycloadduktes 108a (82%). Die Untersuchung der Mutterlauge ergab keine Hinweise auf ein Abfangprodukt des Dipols 107a.

33) Abfangversuch mit Schwefeldioxid

Vorschrift analog zu 31). Es wurden 1.5 g 44a pyrolysiert. Statt in Ether wurde das Azomethin 106a in 20 ml trockenes Schwefeldioxid gelöst und mit 40 zur Reaktion gebracht. Es wurden 1.3 g eines Gemisches aus 108a und oligomerem Thio-
keten erhalten. Durch Umkristallisierung aus Chloroform/n-Hexan erhielt man 950 mg (75%) reines 108a.

Die Untersuchung der Mutterlaugen ergab auch in diesem Fall keinen Hinweis auf ein Dipolabfangprodukt.

34) 1,6-bis-(4-phenyl-1-methyl-1H-1,3,5-dithiazin-5-ylidene)-5,6-dihydro-4H-1,3,5-dithiazin (108b)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B); Pyrolyse von 2.2 g 44a

Reaktionspartner: 1 g (7.4 mmol) 104b in 25 ml abs. Ether.

Entfärbung des Ansatzes war nach 4 Tagen bei -25°C eingetreten. Beim Einengen schied sich eine farblose Festsubstanz ab, die aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.65 g (86%) 108b. Feine farblose Kristalle vom Schmp. $152^{\circ}\text{--}153^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NS}_4$	Ber.	C 69.15	H 5.25	N 2.52	S 23.07
(555.84)	Gef.	C 69.15	H 5.15	N 2.69	S 22.48

35) 2-Phenyl-5,5-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on (112)

Vorschrift analog zu 18) (Methode B); Pyrolyse von 1.5 g 44a

Reaktionspartner: 675 mg (5 mmol) 111 in 25 ml abs. Methylenchlorid.

Das Einengen der Reaktionslösung lieferte ein gelbes Öl, das mit wenig Ether versetzt wurde. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank hatten sich 900 mg (55%) farblose, grobe Kristalle abgeschieden, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. $114^{\circ}\text{--}116^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NOS}$	Ber.	C 76.49	H 5.54	N 4.05	S 9.28
(345.45)	Gef.	C 76.26	H 5.70	N 4.05	S 9.45

36) Umsetzung von 40 mit n-Butyllithium

Vorschrift analog zu 18) (Methode B); Pyrolyse von 2.4 g 44a

Reaktionspartner: 5 ml (8.2 mmol) einer 15%igen Lösung von
n-Butyllithium in Hexan in 20 ml abs. Ether.

Es trat rasche Entfärbung bei ca. -110°C (Schmelztemperatur des Reaktionsgemisches) ein. Nach Erwärmen auf -80°C wurden unter kräftigem Rühren 20 ml Methanol zugegeben. Die entstehende gelbe Suspension wurde bei Raumtemperatur filtriert (250 mg polymeres 40), das rotgelbe Filtrat mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein gelbes Öl, das im Kugelrohr bei $250^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr unter teilweiser Zersetzung siedet. Trotz zweimaligem Chromatographieren in der Säule (Kieselgel, Laufmittel Benzol) konnte das Produkt nicht ganz analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: 1.3 g gelbes Öl (50%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{S}$	Ber.	C	80.54	H	7.51	S	11.94
(268.42)	Gef.	C	79.96	H	7.70	S	11.36

Molekulargewicht (massenspektr.): 268

37) Umsetzung von 40 mit Methyllithium

Vorschrift analog zu 18) (Methode A); Pyrolyse von 1 g 44a

Reaktionspartner: 5 ml einer 0.75 molaren etherischen Methyllithium-Lösung in 20 ml abs. Ether.

Beim Zutropfen der Thioketenlösung zur auf -78°C gekühlten Methyllithium-Lösung trat spontane Entfärbung ein. Die Aufarbeitung geschah wie in Versuch 36) beschrieben.

Als Hauptprodukt erhielt man polymeres 40, daneben in geringer Ausbeute (130 mg = 19%) eine farblose Substanz (Schmp.

52°-53°C, aus Methanol), die nach Spektrenvergleich identisch war mit unabhängig hergestelltem 1,1-Diphenyl-2-methylthio-ethylen¹²⁰.

38) 4.5-Di-p-chlorphenyl-1.2.3-thiadiazol (48a)

a) 27.8 g p-Chlorbenzyl-p-chlorphenyl-eton (0.105 mol) und 7.8 g Acetohydrazid (0.105 mol) wurden in 100 ml Ethanol unter Zusatz von 1 ml Eisessig 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Acetylhydrazon aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 26.3 g (81%). Farblose Nadeln vom Schmp. 200°-201°C.

IR (KBr): 3500, 1680, 1625 cm⁻¹.

b) 26.6 g des Acetylhydrazons aus a) wurden portionsweise in 50 ml frisch destilliertes Thionylchlorid (Reaktionstemperatur ca. 10°C) eingetragen. Es trat dabei HCl-Entwicklung ein, die Lösung färbte sich rot. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung (nach weiteren 1 1/2 h) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde wäßriges Ethanol (5 ml Wasser + 30 ml Ethanol) zugegeben, der ausgefallene ockerfarbene Feststoff abgesaugt und aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 15.7 g 48a (60%). Schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 93°-94°C.

C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₂ S	Ber.	C	54.73	H	2.62	N	9.11
(307.20)	Gef.	C	54.78	H	2.57	N	9.25

39) 4.5-Di-p-methoxyphenyl-1.2.3-thiadiazol (48b)

a) Wie in Versuch 38a) beschrieben, erhielt man aus 34 g Desoxyanisoin (0.177 mol) und 12.2 g Carbethoxyhydrazin (0.177 mol) das entsprechende Hydrazon, das aus Ethanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 31.6 g (79%). Farblose Kristalle vom Schmp. 77-79°C.

IR(KBr): 3300, 1700, 1620/1610, 1520 cm⁻¹.

PMR(CDCl₃): 6.7-8.0 (9H;m), 4.23 (2H;q), 3.97 (2H;s)
(ppm) 3.79 u. 3.75 (6H;s/s), 1.28 (3H;t); J=7 Hz.

b) Wie in Versuch 38b) beschrieben, erhielt man aus 30 g Carbethoxyhydrazon (0.087 mol) und 50 ml Thionylchlorid 15.7 g 48b (68%). Farblose Prismen vom Schmp. 84-85°C (aus Methanol).

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	Ber.	C 64.41	H 4.73	N 9.38
(298.36)	Gef.	C 64.53	H 4.72	N 9.60

40) 5-Ethylmercapto-5-phenyl-1.2.3-thiadiazol (54)

6.05 g 124 (31 mmol), 2.3 ml (31 mmol) Ethylmercaptan und 2.17 g (31 mmol) Kaliummethylat in 50 ml Methanol wurden 7 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es schied sich Kaliumchlorid ab. Die noch heiße Lösung wurde filtriert und eingeengt.

Ausbeute: 5.35 g 54 (78%). Farblose Plättchen vom Schmp. 37-38°C (aus Methanol).

C ₁₀ H ₁₀ N ₂ S ₂	Ber.	C 54.02	H 4.53	N 12.59	S 28.84
(222.33)	Gef.	C 54.01	H 4.39	N 12.51	S 28.50

41) 5-Ethoxy-4-phenyl-1.2.3-thiadiazol (127)

575 mg (25 mmol) Natrium wurden in 50 ml abs. Ethanol gelöst und 5 g (25 mmol) 124 zugegeben. Dann wurde 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde abfiltriert, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.3 g 127 (66%). Farblose Prismen, Schmp. 49-50°C.

$C_{10}H_{10}ON_2S$	Ber.	C 58.23	H 4.89	N 13.58	S 15.74
(206.66)	Gef.	C 58.27	H 4.90	N 13.28	S 15.75

42) 5-Dimethylamino-4-phenyl-1.2.3-thiadiazol (128)

1 g 124 (5 mmol) in 20 ml Ether wurde mit überschüssigem Dimethylamin übergossen und 2 d bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Abdampfen des restlichen Dimethylamins wurde vom ausgefallenen Dimethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.95 g 128 (92%). Farblose Säulen, Schmp. 65-67°C.

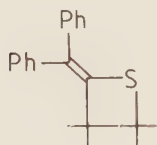
$C_{10}H_{11}N_3S$	Ber.	C 58.51	H 5.40	N 20.47
(205.28)	Gef.	C 58.76	H 5.39	N 20.53

D. Zusammenfassung

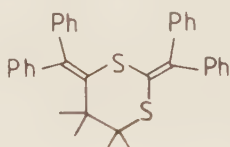
1. 2.4-Dialkyliden-1.3-dithietan lassen sich unter den Bedingungen der Blitzthermolyse bei ca. 750⁰-950⁰C zu Thioketenen spalten. Die Dithietane eignen sich jedoch aufgrund ihrer Schwerflüchtigkeit nicht zum Umsatz größerer Substanzmengen (Kap. 1.3).
2. Thioketene, die in α -Stellung Carbonylgruppen tragen, sind unter den Bedingungen der Blitzthermolyse instabil und zerfallen zu Kohlenoxidsulfid und Alkinen (Kap. 1.3).
3. Monomeres Diphenylthioketen (40) wurde durch Blitzthermolyse des 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiadiazols hergestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht (Kap. 1.4.1, Kap. 1.6 und Kap. 2).
4. Durch Blitzthermolyse weiterer 1.2.3-Thiadiazole (48a, 48b, 44b, 54 und 67) lassen sich Bis-(p-chlorphenyl)-thioketen (49a), Bis-(p-methoxyphenyl)-thioketen (49b) Phenylthioketen (52), Phenylethylmercapto-thioketen (61) bzw. Tetramethylenthioketen (69) gewinnen (Kap. 1.4).
5. Bei der Blitzthermolyse des 5-Ethylmercapto-4-phenyl-1.2.3-thiadiazols kann, wie Abfangversuche mit Dimethylamin zeigten, eine Thiirenz Zwischenstufe praktisch ausgeschlossen werden (Kap. 1.4.4).
6. Der Vergleich der kinetischen Stabilitäten arylsubstituierter Thioketene (40, 49a und 49b) zeigt, daß Acceptorsubstituenten stabilisierend wirken (Kap. 1.8).
7. Die Belichtung des 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiadiazols (44a) in Substanz liefert ein blaues Kristallpulver. UV-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß sich an der Kristalloberfläche Diphenylthioketen gebildet hat (Kap. 1.5).

c. Mit Alkoholen bzw. sek. Aminen reagiert Diphenylthio-
keten zu Thionestern (48) bzw. Thioaminen (49) (Addition
an die C=C-Bindung des Thioketens). Mit Methyl- oder
n-Butyllithium entstehen im Sinne einer thiophilen Ad-
dition Vinylthioether (116a und b) (Addition an die C=S-
Bindung) (Kap. 2.2).

9. Die Cycloadditionen von (elektronenreichen) Mehrfachbin-
dungssystemen an Diphenylthioketen erfolgen ausschließ-
lich über die C=S-Bindung des Thioketens unter Bildung
von 1:1- und/oder 2:1-Cycloaddukten des Typs A bzw. B :



A



B

- a) 1-Pyrrolidino-cyclopenten reagiert zu einem Thietan (72),
1-Pyrrolidino-cyclohexen liefert ein Gemisch aus einem
Thietan (80) und einem 1,3-Dithian (79) (Kap. 2.1.3).
- b) 1,1-Diethoxyethylen bildet 2,6-Bis-(diphenylmethylen)-
4,4-diethoxy-1,3-dithian (91), das durch Abspaltung von
Ethanol in 2,6-Bis-(diphenylmethylen)-4-ethoxy-4,5-de-
hydro-1,3-dithian (92) übergeführt werden kann.
Keten-N.N-acetale und Keten-N.S-acetale führen zur Bil-
dung von polymerem Thioketen (Kap. 2.1.4).
- c Mit Cyclopentadien resultiert im Sinne einer (4+2)- Cyclo-
addition ein 2-Thia-bicyclo(2.2.1)-hept-5-en (94)
(Kap. 2.1.5).
- d) 1-(N.N-Diethylamino)-propin ergibt ein 2H-Thiet (100)
(Kap. 2.1.6).

- e) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid liefert ein 1,3-Thiazetidin (104) (Kap. 2.1.7).
- f) Azomethine ergeben ausschließlich 4H-5,6-Dihydro-1,3,5-dithiazine (108a und b) (Kap. 2.1.8).
- g) N-Benzyliden-methylamin-N-oxid bildet in einer komplexen Reaktionsfolge ein 1,3-Thiazolidin-4-on (112) (Kap. 2.1.4).
- 10) Durch nucleophile Substitution lassen sich aus 5-Chlor-4-phenyl-1,2,3-thiadiazol bequem in 5-Position donorsubstituierte 1,2,3-Thiadiazole (54, 127 und 128) synthetisieren (Kap. 3.4).

E. Literaturübersicht

- 1) D. Borrmann
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie
Band 7/4, S. 312, G.Thieme Stuttgart 1968
- 2) R. Mayer u. H. Kröber
Z.Chem. 1975, 91
- 3) Th. Norton u. A. Oppenheim
Chem.Ber. 10, 703 (1877)
- 4) H. Bergreen
Chem.Ber. 21, 337 (1888)
- 5) G. Wenzel
Chem.Ber. 34, 1043 (1901)
- 6) V. Meyer
Chem.Ber. 21, 353 (1888)
- 7) V. Meyer
Chem.Ber. 23, 1571 (1890)
- 8) V. Meyer u. H. Wege
Chem.Ber. 24, 3535 (1891)
- 9) P. Yates u. D.R. Moore
J.Amer.Chem.Soc. 80, 5577 (1958)
- 10) H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjelsberg
Helv.Chim.Acta 3, 853 (1920)
- 11) H. Staudinger u. J. Siegwart
Helv.Chim.Acta 3, 840 (1920)
- 12) H. Staudinger u. J. Siegwart
Chem.Ber. 49, 1918 (1916)
- 13) H. Staudinger
"Die Ketene"
Ferdinand Enke, Stuttgart 1912
- 14) K. Dickore u. R. Wegler
Angew.Chem. 78, 1023 (1966)
- 15) R. Grashey, M. Baumann u. R. Hamprecht
Tetrahedron Lett. 1970, 5083

- 16) R. Gompper u. W. Elser
Angew.Chem. 79, 382 (1967)
- 17) T. Sasaki, K. Kavematsu u. K. Shoji
Tetrahedron Lett. 1969, 2371
- 18) E. Schaumann, E. Kausch u. W. Walter
Chem.Ber. 107, 3574 (1974)
- 19) P.J.W. Schuijl, L. Brandsma u. J.F. Arens
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 85, 889 (1966)
- 20) H.E. Wijers, L. Brandsma u. J.F. Arens
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 86, 670 (1967)
- 21) H.E. Wijers, C.H.D. van Ginkel, L. Brandsma
u. J.F. Arens
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 86, 907 (1967)
- 22) P.J.W. Schuijl u. L. Brandsma
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87, 38 (1968)
- 23) H.E. Wijers, C.H.D. van Ginkel, P.J.W. Schuijl
u. L. Brandsma
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87, 1237 (1968)
- 24) A. Schönberg, L. v. Vergha u. H. Kaltschmitt
Chem.Ber. 64, 2582 (1931)
- 25) A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt
E. Petersen u. H. Schutten
Chem.Ber. 66, 237 (1933)
- 26) A. Schönberg, E. Freese u. K.H. Brosonski
Chem.Ber. 95, 3077 (1962)
- 27) A. Schönberg, W. Knöfel, E. Freese u. K. Praefcke
Chem.Ber. 103, 949 (1970)
- 28) R. Mayer, B. Gebhardt, J. Fabian u. A.K. Müller
Angew.Chem. 76, 143 (1964)
- 29) R. Mayer, B. Hunger, R. Prouša u. A.K. Müller
J.Prakt.Chem. (4), 35, 294 (1967)

- 30) G. Purrelo u. P. Fiandaca
J.Chem.Soc.Perkin I 1976, 6, 692
- 31) A. Shafiee u. I. Lalezari
J.Heterocycl.Chem. 10, 11 (1973)
- 32) H. Behringer u. E. Meinetsberger
Tetrahedron Lett. 1973, 1915
- 33) H. Meier u. H.P. Bühl
J.Heterocycl.Chem. 12, 605 (1975)
- 34) E.K. Elam u. H.E. Davis
J.Org.Chem. 32, 1562 (1967)
- 35) W. Kirmse u. L. Horner
Liebigs Ann.Chem. 614, 4 (1958)
- 36) K.P. Zeller, H. Meier u. E. Müller
Tetrahedron Lett. 1971, 537
- 37) K.P. Zeller, H. Meier u. E. Müller
Liebigs Ann.Chem. 766, 32 (1972)
- 38) K.P. Zeller, H. Meier u. E. Müller
Tetrahedron 28, 1353 (1972)
- 39) A.W.K. Chan, W.D. Crow u. I. Gosney
Tetrahedron 26, 1493 (1970)
- 40) J. Bader
Helv.Chim.Acta 51, 1421 (1968)
- 41) W. Stadlbauer u. T. Kappe
Chemiker Ztg. 101, 137 (1977)
- 42) C.N. Matthews u. G.H. Birum
Tetrahedron Lett. 1966, 5707
- 43) H.J. Bestmann u. G. Schmid
Angew.Chem. 86, 274 (1974)
- 44) M. Permantier, J. Galloy, M. van Meersche
u. H.G. Viehe
Angew.Chem. 87, 33 (1975)

- 45 H.J. Bestmann, G. Schmid u. D. Sandmeier
Angew.Chem. 87, 34 (1975)
- 46) A.P. 3035030 (1960) DuPont
Erf. E.G. Howard
C.A. 57, 13617 f (1962)
- 47) E.U. Elam, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlett
u. K.C. Brannock
J.Org.Chem. 33, 2738 (1968)
- 48a) M.S. Raasch
J.Org.Chem. 35, 3470 (1970)
- b) M.S. Raasch
J.Org.Chem. 37, 1347 (1972)
- 49) E. Schaumann u. W. Walter
Chem.Ber. 107, 3562 (1974)
- 50) S.J. Harris u. D.R.M. Walton
J.C.S.Chem.Comm. 1976, 1008
- 51) E. Hedaya
Accounts Chem.Res. 2, 366 (1966)
- 52) P. de Mayo
Endeavour 31, 135 (1972)
- 53) H.J. Hageman u. E.U. Wiersum
Chem.in Britain 9, 206 (1973)
- 54) J.P. Snyder
Diss.Abst. 26, 5728 (1966)
- 55) D.W. McNeil, M.E. Kent, E. Hedaya, P.F. D'Angelo
u. P.O. Schissel
J.Amer.Chem.Soc. 93, 3817 (1976)
- 56) D.M. Golden, G.N. Spokes u. S.W. Benson
Angew.Chem. 85, 602 (1973)
- 57) G. Seybold
Tetrahedron Lett. 1974, 555

- 58) C.R. Bailey u. A.B.D. Cassie
Proc.Roy.Soc. (London) A135, 375 (1932)
- 59) J.F. Arens, H.C. Vogler, T. Doorbos, J. Bonnema
J.W. Greidamus u. J.H. van den Hende
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 75, 1459 (1956)
- 60) G. Seybold u. Ch. Heibl
Chem.Ber. 110, 1225 (1977)
- 61) P. Dimroth in
"100 Jahre BASF - Aus der Forschung", S. 131
Ludwigshafen 1965
- 62) J. Goerdeler
Chem.Ber. 100, 2064 (1967)
- 63) J. Goerdeler
Quart.Reports on Sulfur Chemistry 5, 169 (1970)
- 64) H.U. Wagner
persönliche Mitteilung
- 65) P. Krauss, K.P. Zeller, H. Meier u. E. Müller
Tetrahedron 27, 5953 (1971)
- 66) A. Krantz u. J. Laureni
J.Amer.Chem.Soc. 96, 6768 (1974)
- 67) J. Laureni, A. Krantz u. R.A. Hajdu
J.Amer.Chem.Soc. 98, 7872 (1976)
- 68) M.J.S. Dewar u. C.A. Ramsden
J.C.S.Chem.Comm. 1973, 688
- 69) D.T. Clark
Int.J.Sulfur Chem. 67, 11 (1972)
- 70a) F. Mark, F. Olbrich u. O.E. Polansky
unveröffentlicht, zitiert in 70b)
- b) G.N. Schrauzer u. H. Kisch
J.Amer.Chem.Soc. 95, 2501 (1973)
- 71) P.G. Mente u. C.W. Rees
J.C.S.Chem.Comm. 1972, 418

- 72) C.P. Strauß, J. Font, E.L. Dedio, P. Kebarle
u. H.E. Gunning
J.Amer.Chem.Soc. 89, 4805 (1967)
- 73) J.I.G. Cadogan, J.T. Sharp u. M.J. Trattles
J.C.S.Chem.Comm. 1974, 300
- 74) L. Benati, P.C. Montevecchi u. G. Zanardi
J.Org.Chem. 42, 575 (1977)
- 75) R. Mayer u. H. Kröber
Z.Chem. 13, 426 (1973)
- 76) H. Meier u. K.P. Zeller
Angew.Chem. 87, 52 (1975)
- 77) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie"
Band 10/4, S. 473, G.Thieme Stuttgart 1968
- 78a) R.C. Dougherty
Fortschritte der chem. Forschung 45, 93 (1974)
- b) R.C. Dougherty
J.Amer.Chem.Soc. 90, 5780 (1968)
- 79) H. Kienitz
"Massenspektrometrie" Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 80) C.L. Angell, E. Hedaya u. D. McLeod Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 89, 4214 (1967)
- 81) W.S. Trahanovsky, C.C. Ong u. J.A. Lawson
J.Amer.Chem.Soc. 90, 2839 (1968)
- 82) G. Capozzi, O. de Lucchi, V. Lucchino u. G. Modena
J.C.S.Chem.Comm. 1975, 248
- 83) H. Ulrich
Cycloadditions Reactions of Heterocumulenes
Academic Press, New York 1967
u. dort zit. Lit.
- 84) E. Campaigne in "The Chemistry of the Carbonylgroup"
Herausgeber S. Patai, Interscience Publ. London 1969

- 85) H.U. Wagner
persönliche Mitteilung
- 86) W. Ziegler
Dissertation Universität München 1974
- 87) J.W. Rabalais, J.M. McDonald, V. Scherr u. S.P. McGlynn
Chem.Rev. 71, 73 (1971)
- 88) J.W. Sidmann
Chem.Rev. 58, 689 (1958)
- 89) M. Karplus u. J.A. Pople
J.chem.Physics 38, 2803 (1963)
- 90) J. Mason
J.Chem.Soc. A 1971, 1038
- 91) J.B. Stothers
Carbon-13-NMR-Spectroscopy
Academic Press, New York 1972
- 92) E. Breitmaier u. G. Bauer
Pharmazie in unserer Zeit 5, 97 (1976)
- 93) J. Firl u. W. Runge
Z.Naturforsch. 29b, 393 (1974)
- 94) J. Firl u. W. Runge
Angew.Chem. 85, 671 (1973)
- 95) H.O. Kalinowski u. H. Kessler
Angew.Chem. 86, 43 (1974)
- 96) R. Mayer, S. Scheithauer u. D. Kunz
Chem.Ber. 99, 1393 (1966)
- 97) E. Schaumann
Chem.Ber. 109, 906 (1976)
- 98) J.H. Wotiz u. D.E. Mancuso
J.Org.Chem. 22, 207 (1957)
- 99) R. Raap u. R. Micetich
Can.J.Chem. 46, 1057 (1968)

- 100) L.C. Dittmer, P. Cheny, F.A. Davis, M. Iwanami
I.K. Stamos u. K. Takahashi
J.Org.Chem. 37, 1111 (1972)
- 101) R. Huisgen
Z.Chem. 8, 290 (1968)
- 102) R. Gompper
Angew.Chem. 81, 348 (1969)
- 103) H.B. Kagan u. J. Luche
Tetrahedron Lett. 1968, 3093
- 104) R.W. Holder
J.Chem.Educ. 53, 81 (1976)
- 105) H. Günther
NMR-Spektroskopie, G.Thieme Stuttgart 1973
- 106) C.W. Haigh in
E.F. Mooney, Ann.Reports on NMR-Spectr. 4, 311 (1971)
IAMB 8 ist die Münchner Modifikation von R. Knorr
- 107) W. Brügel
"Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution"
D. Steinkopff, Darmstadt 1967
- 108) S. Sternhell
Quart.Rev. 23, 236 (1969)
- 109) K. Tori, R. Muneynki u. H. Tauda
Can.J.Chem. 41, 3142 (1963)
- 110) P. Laszlo u. P.v.R. Schleyer
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1171 (1964)
- 111) M. Rey, S. Roberts, A. Dieffentbacher u. A.S. Dreiding
Helv.Chim.Acta 53, 417, 497 (1970)
- 112a) E. Pretsch, H. Immer, C. Pascual, K. Schaffner
u. W. Simon
Helv.Chim.Acta 50, 105 (1967)
- b) A.F. Marchand u. N.C. Marchand
Tetrahedron Lett. 1971, 1365

- 113) R. Schug u. R. Huisgen
J.C.S.Chem.Comm. 1975, 60
- 114) A. Gomes u. M.M. Joullié
J.C.S.Chem.Comm. 1967, 935
- 115) M. Decazes, J.L. Luche u. H.B. Kagan
Tetrahedron Lett. 1972, 3633
- 116) D. Bellus
Helv.Chim.Acta 58, 2509 (1975)
- 117) The Aldrich Library of Infrared Spectra
- 118) W. Rundel
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie"
Band 10/4, S. 436, G.Thieme Stuttgart 1968
- 119) H. Seidl, R. Huisgen u. R. Grashey
Chem.Ber. 102, 926 (1969)
- 120) I. Shahak u. J. Almay
Synthesis 1969, 170
- 121) P. Beak u. J.W. Worley
J.Amer.Chem.Soc. 94, 597 (1972)
- 122) M. Dagonneau
C.R.Acad.Sc. Paris (C), 279, 285 (1974)
- 123) W. Walter u. K.D. Bode
Angew.Chem. 78, 517 (1966)
- 124) D. Martin u. W. Mucke
Liebigs Ann.Chem. 682, 90 (1965)
- 125a) J. Goerdeler u. G. Gnad
Tetrahedron Lett. 1964, 795
- b) J. Goerdeler u. G. Gnad
Chem.Ber. 99, 1618 (1966)
- 126) L.L. Bambas in
"The Chemistry of Heterocyclic Compounds" Vol.4 S.3
Interscience Publ. New York 1952

- 127) N.P. Peel u. S. Sunder
J.Heterocycl.Chem. 12, 1191 (1975)
- 128) C.D. Hurd u. R.J. Mori
J.Amer.Chem.Soc. 77, 5359 (1955)
- 129) D.L. Pain u. R.Slack
J.Chem.Soc. 1965, 5166
- 130) B. Modarai, M.H. Ghandehari, H. Massoumi, A. Shafiee
I. Lalezari u. A. Badali
J.Heterocycl.Chem. 11, 343 (1974)
- 131) H.K. Spencer u. M.P. Cava
J.Org.Chem. 41, 730 (1976)
- 132) F.R. Japp u. A. Findlay
J.Chem.Soc. 71, 1115 (1897)
- 133) W. Funge in
Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie"
Bd. 1/2 S.765, G.Thieme Stuttgart 1959
- 134) A. Weissberger u. E.S. Proskauer
Organic Solvents, Bd.7 von Technique of Organic
Chemistry, Interscience Publ. New York 1955
- 135) G. Seybold u. U. Jersak
Chem.Ber. 110, 1239 (1977)
- 136) R. Compner u. W. Töpfl
Chem.Ber. 95, 2861 (1962)
- 137) vergl. l.c. 1) S.316
- 138a) R. Huisgen in
Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie"
Bd. 3/1 S. , G.Thieme Stuttgart 1955
- b) A.A. Frost u. R.G. Pearson
"Kinetik und Mechanismus homogener chem. Reaktionen"
Verlag Chemie Weinheim 1964

Lebenslauf

Christian Heibl

- 5.6.48 geboren in München; deutsche Staatsangehörigkeit
- Sept. 54 Einschulung (Volksschule Gräfelfing)
- Sept. 58 Übertritt ins Kurt-Huber-Gymnasium Gräfelfing
- 21.7.67 Reifeprüfung
- 2.10.67 - Wehrdienst in Freyung und Landshut
31.3.69
- 15.4.69 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
- 11.6.71 Diplomchemiker-Vorprüfung
- 18.10.73. mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
- Seit Anfertigung der vorliegenden Diplom- und
2.12.73 Doktorarbeit zunächst unter Anleitung von Dr. G. Seybold (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Gompper; bis Okt. 74), dann unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper
- 1.4.75 Anstellung als Verwalter einer wissenschaftl. Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie der Universität München

